

SÉRIE A N° 1253

N° D'ORDRE :

2122

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mihai ZAPAN

Lieutenant de l'Armée Roumaine

Licencié ès-sciences

1^{re} THÈSE. — SUR LA CHLORURATION ET LA BROMURATION
CATALYTIQUES DES GAZ RICHES EN HYDROCARBURES
MÉTHANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 Mai 1930 devant la Commission d'Examen

MM. A. MAILHE

V. AUGER.

H. MOUTON

Président

Examineurs



IMPRESSIONS INDUSTRIELLES (G. de ZERMAN)

25, Rue Turgot, 25 - Paris (9^e)

1930



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A N° 1253

N° D'ORDRE :
2122

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mihai ZAPAN

Lieutenant de l'Armée Roumaine

Licencié ès-sciences

1^{re} THÈSE. — SUR LA CHLORURATION ET LA BROMURATION
CATALYTIQUES DES GAZ RICHES EN HYDROCARBURES
MÉTHANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Mai 1930 devant la Commission d'Examen

MM. A. MAILHE	<i>Président</i>
V. AUGER.	<i>Examineurs</i>
H. MOUTON	



IMPRESSIONS INDUSTRIELLES (G. de ZERMAN)
25, Rue Turgot, 25 - Paris (9^e)

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires.

A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.

Emile PICARD..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT..... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND..... Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN..... Chimie minérale.
Emile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS..... Aviation.
Jean PERRIN..... Chimie physique.
Rémy PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformations.

Professeurs

A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY..... Physique.
Charles PÉREZ..... Zoologie.
Léon BERTRAND..... Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..... Botanique.
Paul MONTEL..... Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
G. DUBOSQ..... Biologie maritime.
G. JULIA..... Mathématiques générales.
A. MAILHE..... Etude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN..... Théories physiques.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
E. ESCLANGON..... Astronomie.

E. PÉCHARD..... Chimie (Enseignement P.C.N.).
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. GUILLET..... Physique.
G. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM... Botanique.
A. MICHEL-LÉVY.. Pétrographie.
A. DEREIMS..... Géologie.
A. DENJOY..... Calcul différentiel et intégral.
H. BÉNARD..... Physique (P.C.N.).
E. DARMOIS..... Physique.
G. BRUHAT..... Physique.

H. MOUTON..... Chimie physique.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
A. DUFOUR..... Physique (P.C.N.).
F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY.... Zoologie.
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND Botanique (P.C.N.).
A. DEBIERNE..... Radioactivité.
M. FRÉCHET..... Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.



A Monsieur le Professeur A. MAILHE

Hommage respectueux et reconnaissant.

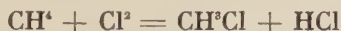
A Monsieur le Professeur I. SIMIONESCO
de l'Université de Bucarest (Roumanie)

Témoignage d'affectueuse reconnaissance.

INTRODUCTION

En 1859, *Marcelin Berthelot* a publié dans « *Les Annales de Chimie* » ses observations sur la *chloruration du méthane*:

« En traitant le gaz des marais CH_4 par le chlore, on obtient entre autres produits de substitution, l'éther méthylchlorhydrique CH_3Cl ;



Cet éther, décomposé convenablement, fixe les éléments de l'eau, en perdant ceux de l'acide chlorhydrique et se change en esprit de bois:



Mais la réaction entre le méthane et le chlore n'est pas aussi simple, parce qu'une transformation *totale* du méthane en chlorure de méthyle ne se produit jamais ou du moins n'a jamais été réalisée jusqu'à présent. On obtient en même temps que le chlorure de méthyle, les autres produits de substitution: le chlorure de méthylène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

Phillips, en 1893, a essayé la chloruration du méthane à une température d'environ 300° - 400° et il a obtenu seulement un peu de chlorure de méthyle (1).

Walter, en s'appuyant sur le fait que l'eau ralentit la réaction de la chloruration, a préparé tous les produits de chloruration en partant du méthane (2).

La réaction entre le méthane et le chlore, demande à être activée. Elle se produit sous l'action de la chaleur en présence ou en l'absence de catalyseurs, ou encore sous l'effet des effluves électriques (4), rayons ultra-violets (5), de la lumière, ou de la lumière bleue (6). Mais la réaction du chlore sur le méthane à la lumière, ne permet pas

(1) The Journ. of Phys. Chemistry, **22**, 542 (1918).

(2) Chem. Centr. **2**, 255 (1910).

(3) SZARVASY. D. R. P. 336, 205.

(4) TOLLOCZKO. C. R. Acad. Sciences de Cracovie, **52**, 307 (1912).

(5) WHISTON. Chem. Soc. **117**, 183, 3 (1920).

(6) BASKERVILLE et RIEDERER. Jour. Ind. Eng. Chem. **10**, 1090 (1916).

d'obtenir le chlorure de méthyle avec un bon rendement. La chloruration se poursuit avec une production de chlorure de méthylène CH^2Cl^2 et de chloroforme CHCl^3 , avant que la réaction de monosubstitution soit achevée.

La chaleur de formation d'une liaison C-Cl calculé d'après CH^3Cl , CHCl^3 , CCl^4 , est sensiblement la même dans tous les cas, et égale à environ 131 cal. La chloruration se fera donc avec une force presque égale à tous les degrés de la réaction.

On en déduit que les constantes de vitesse des réactions sont approximativement proportionnelles au nombre des atomes d'hydrogène encore remplaçables par chlore, donc comme: 4: 3: 2: 1; et les rapports correspondants pour les vitesses de réaction inverses (1).

Ceci permet de calculer les concentrations des produits de la chloruration et de l'excès de méthane quand l'équilibre est atteint. Les résultats des expériences confirment la théorie pour la température d'environ 350°.

La chloruration du méthane se poursuit d'après *Martin* et *Fuchs*, suivant les équations:



La chloruration semble se produire graduellement, le chlorure de méthyle étant formé en premier lieu, puis chloré en chlorure de méthylène et finalement en chloroforme et en tetrachlorure de carbone (2).

Dans chacun des stades de chloruration, un atome d'hydrogène du méthane est remplacé par un atome de chlore. Cette substitution est représentée par la formule suivante (3) :



A étant la chaleur de formation du carbure, B celle de son dérivé, 22 celle de l'acide chlorhydrique, on a la relation suivante, qui détermine la chaleur dégagée Q:

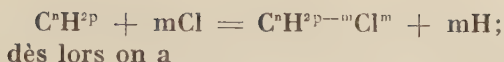


Au lieu d'envisager la réaction complète, on peut se borner à envisager la substitution du Cl à H, de façon à écarter la formation de HCl:

(1) MARTIN et FUCHS. Zeit. für Elektrochem. **27**, 150 (1921).

(2) FRYDLENDER. La Revue des prod. chimiques. **14**, 469 (1925).

(3) BERTHELOT. Thermochemie, 519 ((1897).



$$A + Q_1 = B$$

c'est-à-dire

$$Q_1 = Q - 22m.$$

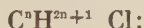
On trouve d'après les équations données par *Martin et Fuchs*, que la teneur maxima en chlorure de méthyle, s'établit dans un mélange de 1 vol. de méthane avec 1 vol. de chlore; celle en chlorure de méthylène avec 2 vol. de chlore; celle en chloroforme avec 3 vol. de chlore et celle en tétrachlorure de carbone, avec 4 vol. de chlore (1).

On a essayé d'effectuer la chloruration du CH^4 en présence de certains catalyseurs. Les catalyseurs essayés par différents auteurs, sont constitués de divers sels métalliques déposés sur un support inerte mais à surface fortement développée. Le mode de calcul du rendement de chloruration, varie d'un auteur à l'autre.

L'étude de la chloruration directe du méthane et des hydrocarbures méthaniques, présente un très grand intérêt aussi bien au point de vue théorique qu'au point de vue technique.

L'action du chlore, et, en général, des halogènes sur le méthane a été étudiée par de nombreux expérimentateurs; un certain nombre de facteurs d'ordre physique et chimique, lumière, chaleur, concentration, catalyseurs, exercent une influence prépondérante sur la marche de la réaction.

Le premier terme de la substitution du chlore a pour formule:



c'est l'éther chlorhydrique de l'alcool $C^nH^{2n+1} (OH)$.

Avec ces éthers chlorhydriques, on peut produire les alcools de la série grasse. C'est ainsi qu'avec le chlorure de méthyle, dérivé du méthane, Berthelot a fait la synthèse de l'alcool méthylique.

D'après *Whiston* (2), la réaction du chlore sur le méthane, à la lumière, ne permet pas d'obtenir CH^3Cl avec un bon rendement; lorsqu'on met en présence 2,75 vol. de CH^4 avec 1 vol. de Cl , 25 % seulement de Cl , sont transformés en CH^3Cl ; dans un mélange à volumes égaux de CH^4 et de Cl , 10 à 13 % de Cl sont transformés en CH^3Cl .

La chloruration se poursuit avec production de CH^2Cl^2 et de $CHCl^3$, avant que la réaction de monosubstitution soit achevée.

(1) D'après **Jones, Alison et Meigham**, il faut 2 vol. CH^4 pour 1 vol. Cl , etc. (*Jour. Ind. Eng. Chem.* **11**, 943 (1919)).

(2) **WHISTON**, *Chem. Soc.* **117**, 183 (1920).

Le chlorure de méthyle peut être complètement transformé en acétate de méthyle par action sur l'acétate de sodium poreux, à la température de 290°.

La présence de charbon activé augmente fortement la proportion de CCl_4 aux dépens des autres dérivés chlorés. Ainsi, à la température de 400° il se forme 31 p. de CH_3Cl , 15 p. de CH_2Cl_2 , 20 p. de CHCl_3 , et 17 p. de produits de condensation divers (1).

La bromuration se poursuit d'après les mêmes règles que la chloruration. On obtient en même temps que le bromure de méthyle, les autres produits de substitution: le bromure de méthylène et le bromoforme.

La réaction est activée en présence des catalyseurs.



C'est en Roumanie que se trouve les plus importantes sources de gaz méthane de l'Europe (2). Ce gaz, le plus riche de tous en méthane, ne contient aucune trace d'hydrogène sulfuré (3), ce qui le rend utilisable dans l'industrie des produits chimiques.

Comme le chlore est un sous-produit encombrant de l'électrolyse des chlorures alcalins, il reste à rechercher les moyens de faire donner à cette synthèse le maximum de rendement commercial (4).

Par la décomposition du méthane on peut obtenir l'hydrogène pur capable d'être employé pour toutes sortes d'hydrogénation.

On se rend compte ainsi de l'importance d'une exploitation rationnelle de ces gaz qui viennent eux-mêmes se présenter à l'usine, au foyer, sans qu'il soit nécessaire de recourir à des installations mécaniques aussi coûteuses que celles qu'exige le pétrole.



(1) SCHLEEDE et LUCKOW. Deut. Chem. Gesch. **55**, 3710 (1922).

(2) I. SIMIONESCO. *Tratat de Geologie* (1927).

(3) C. MOTAS. *Etude sur les gisements de gaz naturel de Transylvanie*.

(4) Mc KEE ES BURKE. Ind. Eng. Chemistry. **15**, 682 (1923) et Bureau of Mine, 255 (1921).

Nous avons étudié méthodiquement la chloruration; la bromuration et la décomposition thermique non seulement du méthane, mais aussi d'autres gaz qui contiennent des hydrocarbures méthaniques en grandes quantités, comme les gaz naturels, que l'on trouve aisément en plusieurs endroits et les gaz qui émanent des puits de pétrole.

Toutes nos recherches ont été orientées vers l'industrie, pour la fabrication des produits de synthèse.



Nous avons employé pour la chloruration des différents gaz, le même appareil que celui établi par Sabatier et Senderens (1) pour l'hydrogénation directe des matières organiques volatiles, la méthode de travail étant basée sur l'emploi de métaux divisés catalyseurs (2).

Dans un tube de verre « Pyrex », long de 1 m., de 14 à 18 millimètres de diamètre intérieur, on dispose sur une longueur de 0,80 m. une trainée peu épaisse de pierre ponce trempée ou non dans différentes solutions, qui doivent servir comme catalyseur.

Le tube est chauffé sur une grille à gaz, semblable à celle employée pour les analyses organiques; il est couché dans une rigole hémicylindrique, sur une couche épaisse d'amiante.

La température est indiquée très simplement par un thermomètre en verre gradué jusqu'au 500°, qui est placé dans la rigole à côté du tube et dont on peut faire varier la position pour vérifier l'uniformité du chauffage.

La température indiquée par le thermomètre est toujours un peu inférieure à celle que fournirait un thermomètre placé à l'intérieur du tube, la différence étant d'autant plus forte que la température est plus haute (3).

Pour des températures voisines de 180°-200° l'écart ne surpasse guère 10°-15°, tandis qu'il peut atteindre 35° vers 350°.

Les limites de températures dont on dispose pour effectuer les réactions sont généralement assez écartées pour que cette connaissance approchée des températures soit suffisante.

(1) SABATIER. La catalyse en chim. org. (1920).

(2) SABATIER et MAILHE. Ann. Chim. Phys. **16**, 70 (1909).

(3) SABATIER et MAILHE. Ann. Chim. Phys. **20**, 296 (1910).

Le chauffage sur la grille est peu régulier et exige une surveillance attentive, mais il offre l'avantage de laisser voir dans l'intérieur du tube. Le bouchon de l'entrée du tube à réaction laisse passer deux tubes, dont l'un amène le gaz qui doit être transformé et l'autre un tube capillaire forme compte gouttes pour l'agent de chloruration.

Le gaz est fourni soit par un gazomètre, soit par un tube en acier dans lequel le gaz est comprimé sous forte pression. Le tube est pourvu d'un détendeur pour la sortie du gaz.

L'agent de chloruration est dirigé par le tube capillaire à l'intérieur du tube chauffé. Dans ce but on le place dans un tube vertical T (fig. 1), dont le fond est fermé par un bouchon que traverse la branche verticale du tube capillaire coudé, dont la branche horizontale s'engage dans le bouchon antérieur du tube à réaction.

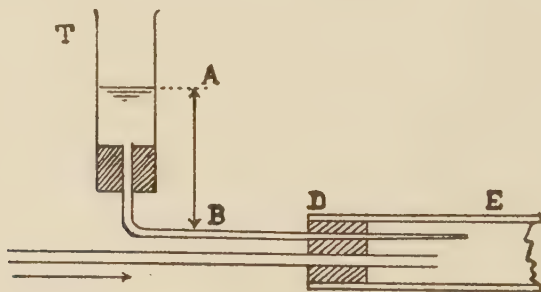


Fig. 1

Pour un liquide donné, l'écoulement est d'autant plus rapide que la diamètre du tube capillaire est plus grand et que la hauteur AB du liquide est plus considérable. En maintenant cette hauteur constante, on obtient un débit tout à fait régulier du liquide.

Il est bon de s'arranger de manière que le liquide ne tombe pas en gouttes dans le tube à son extrémité C, mais qu'il fournisse un écoulement continu, soit que son extrémité C touche la paroi du tube, soit qu'elle affleure la paroi intérieure du bouchon de liège D, le long de laquelle glisse constamment le filet liquide.

Le choix du tube capillaire dépend de la viscosité du liquide; il doit être d'autant plus fin que ce dernier est plus mobile.

On voit que l'on dispose pour régler la vitesse d'écoulement, de deux facteurs indépendants l'un de l'autre, le diamètre du tube et la hauteur AB.

Le tube capillaire peut d'ailleurs être alimenté par un vase de surface aussi large qu'on veut, pour les travaux de longue durée.

Il convient qu'un certain intervalle sépare le bouchon D de la partie chauffée du tube: 3 centimètres suffisent dans la pratique.

Il faut aussi que la traînée de métal ne commence qu'un peu plus loin, environ à 10 centimètres du bouchon. C'est dans la partie chauffée qui précède le métal qu'il peut généralement s'altérer plus ou moins par son contact.

L'arrivée du gaz est réglée par un barboteur à eau et son volume enregistré par un compteur (fig. 2); le gaz passe ensuite dans un appareil contenant de la chaux vive, avant d'entrer dans le tube à réactions. La sortie du tube à réactions est faite à l'aide d'un tube aussi large que possible dans un système réfrigérant. Cette largeur est nécessaire par suite du dépôt de cristaux de trichlorure d'antimoine $SbCl_3$, qui obstruent le tube.

Le liquide condensé, formé par du chlorure de méthylène, du chloroforme et du tétrachlorure de carbone, tombe dans un Erlenmeyer placé dans une cuvette à glace; le chlore et le phosgène sont arrêtés dans des barboteurs à eau et à potasse et le chlorure de méthyle est condensé dans un tube St-Claire-Deville placé dans un Dewar contenant un mélange de neige carbonique et d'acétone et qui a une température d'environ -80° .



Les analyses des gaz ont été effectuées avec la burette de Bunte, formée essentiellement par un tube gradué d'un peu plus de 110 centimètres cubes, muni d'un prolongement capillaire à ses deux extrémités. Le zéro de la graduation est à quelques centimètres au-dessus de l'extrémité inférieure. Le 100 est à l'affleurement du capillaire supérieur. La graduation est faite en centimètres cubes et cinquièmes de centimètres cubes. Comme on peut apprécier la demi-division, l'échelle est lisible au dixième de centimètre cube.

Les analyses des différents gaz sont faites par absorption à l'intérieur de la burette. La différence donne immédiatement le titre en volume du gaz absorbé.

Pour l'anhydride carbonique on emploie une solution de potasse à 20 %; pour les hydrocarbures éthyléniques, l'eau de brôme; l'oxygène est absorbé par une solution de pyrogallate de potasse; l'oxyde de carbone par une solution acide de Cu^2Cl^2 .

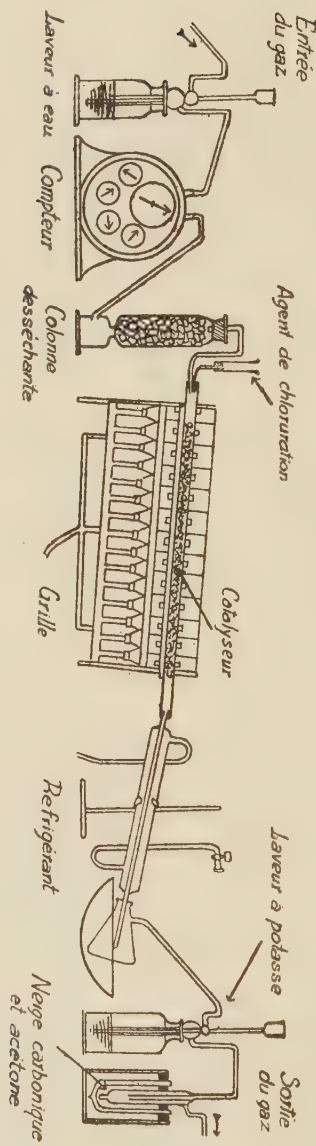


Fig. 2. — Dispositif pour la chloruration des gaz riches en hydrocarbures méthaniques.

L'hydrogène est brûlé à basse température dans un tube en quartz qui contient du réactif de Péligot; le méthane est brûlé au rouge-blanc dans un tube en quartz qui contient de petits morceaux d'oxyde de cuivre, et le CO^2 formé est ensuite lavé avec KOH.

Les homologues supérieurs du méthane peuvent être identifiés par absorption avec l'alcool absolu; enfin l'azote est calculé par différence.

Par cette simple méthode, on peut doser la nature de gaz.

La grande quantité d'azote indiquée dans nos études est dûe au long séjour des gaz dans nos gazomètres de laboratoire.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de recherches de la chaire d'étude des combustibles, sous la haute direction de M. le Professeur A. MAILHE, qui s'est intéressé à cette question depuis très longtemps.

Je tiens à lui rendre ici un hommage reconnaissant et très respectueux, tant pour l'honneur qu'il m'a fait en me recevant dans son laboratoire, que pour les conseils avertis qu'il m'a prodigués au cours de mes recherches.

Je me permets également d'exprimer mon entière gratitude au Ministère de l'Armée Roumaine pour la grande faveur qu'il m'a accordée, en m'envoyant en France compléter mes études.

Je témoigne ma vive reconnaissance à M. le Professeur I. SIMIONESCO, de l'Université de Bucarest, pour l'appui et l'intérêt qu'il m'a porté.

Je remercie M. Dr Ing. C. MOTAS, Directeur de la « Soc. nationale de gaz méthane », pour les échantillons de gaz naturels qu'il a bien voulu m'envoyer de Roumanie.

PREMIERE PARTIE

CHLORURATION DES GAZ RICHES EN HYDROCARBURES METHANQUES

I. — CHLORURATION DU GAZ NATUREL

La chloruration du gaz naturel a été essayée par différents auteurs: 1° avec un courant de chlore (1); 2° à l'aide de pentachlorure d'antimoine en présence de ponce au CuCl^2 , par la « *Holzverkohlungs Industrie A. G.* » (2).

Nous avons essayé la chloruration du gaz naturel de Roumanie, qui contenait après séjour dans nos gazomètres de laboratoire, 95 % méthane, à l'aide des chlorurants suivants: pentachlorure d'antimoine, chlorure stannique et chlorure titanique, en opérant en présence de divers catalyseurs.

Le méthane était dirigé une seule fois sur le catalyseur à une vitesse de 4 à 5 litres par heure, et le chlorure d'antimoine, goutte par goutte.

(1) U. S. P. 220.397.
Am. Phyl. Soc. Mag. **II**, (1893).
C. R. **134**, 9, 514.
Ibid. **91**, 1071.
Ibid. **146**, 1037.
Ibid. **92**, 145.
Am. Chem. Journ. **II**, 362.
D. R. P. 24.872.

D. R. P. 222.919.
Liebig's Ann. **107**, 212.
Brevet Suédois 40.494.
Brevet Norvégien 27.040.
Jahresb. Chem. Techn. **971** (1881).

(2) Engl. Pat. 195.345.

a) *Action du pentachlorure d'antimoine SbCl⁵:*

Nous avons obtenu avec les différents catalyseurs, les résultats consignés dans les tableaux suivants:

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %					
	la cata- lyse %	150°	250°	300°	350°	400°	450°
CH ⁴ ..	95,0	69,0	57,0	56,0	54,0	60,0	64,0
CO ² ..	2,4	13,6	19,6	19,9	19,8	9,0	13,2
O ²	1,1	8,3	11,1	10,0	12,3	5,2	8,0
N ²	1,5	9,1	12,3	14,1	13,9	25,8	14,8

Le méthane est chloré en un seul passage de: 28 % à 150°; 40 % à 250°; 56 % à 300°; 44 % à 350°; 37 % à 400°; 33 % à 450°.

2° En présence de *ponce cuivrée* (1) comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %					
	la cata- lyse %	150°	250°	300°	350°	400°	450°
CH ⁴ ..	95,0	76,0	72,0	57,0	53,0	57,0	63,0
CO ² ..	2,4	11,0	12,6	19,5	19,6	19,5	13,7
O ²	1,1	6,4	7,2	11,1	11,2	11,1	13,7
N ²	1,5	6,6	8,2	12,4	16,2	12,4	15,3

Le méthane est chloré de: 20 % à 150°; 25 % à 250°; 40 % à 300°; 45 % à 350°; 40 % à 400° et 34 % à 450°.

3° En présence de la *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %					
	la cata- lyse %	150°	250°	300°	350°	400°	450°
CH ⁴ ..	95,0	66,0	58,1	56,0	54,0	57,0	62,0
CO ² ..	2,4	11,8	16,0	19,9	19,6	19,5	13,7
O ²	1,1	7,3	8,6	10,0	12,5	11,1	8,5
N ²	1,5	14,9	17,2	14,1	13,9	12,4	15,8

Le méthane est chloré de: 31 % à 150°; 39 % à 250°; 42 % à 300°; 44 % à 350°; 40 % à 400° et 53 % à 450°.

(1) La ponce cuivrée et la ponce ferrique se préparent en imbibant de (NO³)⁶Fe³ ou (NO³)²Cu la ponce ordinaire, puis calcinant. L'oxyde de cuivre ou l'oxyde de fer déposés ont été réduits par l'hydrogène.

4° En présence de *ponce au Fe^2Cl^6* comme catalyseur (obtenu en imbibant la ponce ordinaire de Fe^2Cl^6 et séchant ensuite) on a :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %					
		150°	250°	300°	350°	400°	450°
CH^4 ..	95.0	57.0	56.0	53.0	52.0	54.0	58.5
CO^2 ..	2.4	19.5	19.9	19.5	19.6	19.6	16.0
O^2	1.1	11.1	10.0	11.3	11.7	12.5	8.3
N^2	1.5	12.4	14.1	16.2	16.7	13.9	19.2

Le méthane est chloré de: 40 % à 150°; 42 % à 250°; 45 % à 300°; 46 % à 350°; 44 % à 400° et 38,5 % à 450°.

En résumé, en nous servant du pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$ comme agent de chloruration, et de différents catalyseurs à différentes températures, le méthane est chloré dans un seul passage, dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce Fe^2Cl^6
150°	28 %	20 %	31 %	40 %
250°	40 %	25 %	39 %	42 %
300°	42 %	40 %	42 %	45 %
350°	44 %	45 %	44 %	46 %
400°	37 %	40 %	40 %	44 %
450°	33 %	34 %	35 %	38,5 %

Il est évident que le rendement serait augmenté si l'on faisait passer de nouveau le méthane dans le tube à catalyse, au contact d'une nouvelle quantité de chlorurant. On

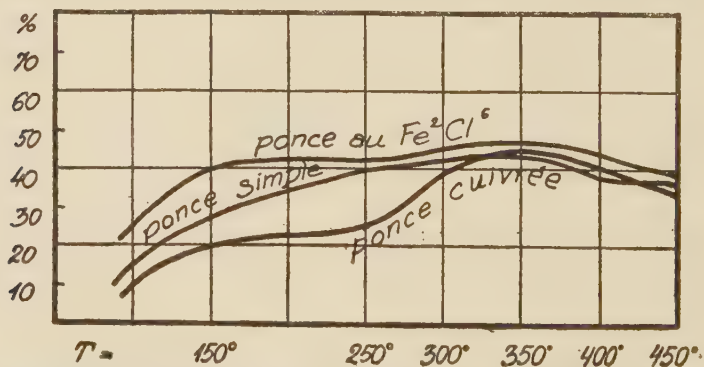


Fig. 3. — Chloruration du méthane avec pentachlorure d'antimoine, en présence de différents catalyseurs.

remarque que, quel que soit le catalyseur employé, la température la plus favorable à la chloruration du méthane est celle de 350°; au-dessus, les chlorures formés se décomposent déjà. Les divers catalyseurs présentent sensiblement la même activité à 300° et 400°.

b) *Action du chlorure stannique, SnCl⁴ :*

Nous avons obtenu avec les différents catalyseurs, les résultats consignés dans les tableaux suivants:

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	94.5	94.5	93.1	94.1
CO ²	2.4	2.6	2.5	2.8	2.5
O ²	1.1	1.1	1.2	1.8	1.2
N ²	1.5	1.5	1.7	2.3	2.2

Le méthane est chloré de: 0,5 % à 150°; 0,5 % à 250°; 2 % à 350°; 1 % à 450°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	94.1	89.3	87.0	88.4
CO ²	2.4	2.5	5.0	6.1	5.7
O ²	1.1	1.6	2.9	3.3	3.0
N ²	1.5	1.8	2.8	3.6	2.9

Le méthane est chloré de: 1 % à 150°; 6 % à 250°; 8,5 % à 350°; 7 % à 450°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	94.5	92.2	87.3	92.2
CO ²	2.4	2.6	2.8	4.6	2.7
O ²	1.1	1.1	1.6	2.1	1.7
N ²	1.5	1.8	3.4	6.0	3.4

Le méthane est chloré de: 0,5 % à 150°; 3 % à 250°; 5 % à 350°; 3 % à 450°.

4° En présence de *ponce au CuCl²* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la cata- lyse %	150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	93.1	87.9	86.5	87.4
CO ²	2.4	2.9	5.8	6.3	5.9
O ²	1.1	1.8	3.4	4.0	4.0
N ²	1.5	2.4	2.9	3.2	3.7

Le méthane est chloré de: 2 % à 150°; 7,5 % à 250° ; 9 % à 350°; 8 % à 450°.

5° En présence de *ponce au Fe²Cl⁶* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la cata- lyse %	150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	92.7	87.4	85.5	88.4
CO ²	2.4	2.9	5.8	7.6	5.6
O ²	1.1	1.9	4.0	3.1	3.0
N ²	1.5	2.5	3.8	3.8	3.0

Le méthane est chloré de : 2,5 % à 150°; 8 % à 250°; 10 % à 350°; 7 % à 450°.

En résumé, en nous servant du chlorure stannique SnCl⁴, comme agent de chloruration et des différents catalyseurs à diverses températures, on ne constate pas la même activité de ces derniers ainsi que l'indique le tableau suivant:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ² Cl ⁶
150°	0,5 %	1 %	0,5 %	2 %	2,5 %
250°	0,5 %	6 %	3 %	7,5 %	8 %
350°	2 %	8,5 %	5 %	9 %	10 %
450°	1 %	7 %	3 %	8 %	7 %

De plus, le chlorure stannique est de beaucoup un chlorurant inférieur au chlorure d'antimoine, et dans les meilleures conditions, les rendements en dérivés chlorés du méthane atteignent à peine le quart de ceux que l'on obtient avec le sel d'antimoine.

Le chlorure stannique SnCl⁴, se transforme pendant la réaction de chloruration, en chlorure stanneux, laissant libre le chlore:



Le chlorure stanneux se dépose en majeure partie sur les parois du réfrigérant, pendant qu'une petite quantité est chlorée de nouveau en SnCl² + Cl² = SnCl⁴.

Nous trouvons ainsi un peu de chlorure stannique mélangé aux produits de la chloruration. Le chlorure stanneux par une chloruration ultérieure est de nouveau transformé en chlorure stannique qui servira ainsi d'une manière indéfinie.

**

c) *Action du chlorure titanique $TiCl^4$.*

Nous avons obtenu avec les différents catalyseurs, les résultats consignés dans les tableaux suivants:

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la catalyse %	150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	92.2	85.0	76.0	79.8
CO ²	2.4	2.8	7.2	11.0	7.0
O ²	1.1	1.6	3.9	6.2	3.4
N ²	1.5	3.4	3.9	6.8	6.8

Le méthane est chloré de: 3 % à 150°; 11 % à 250° ; 20 % à 350°; 16 % à 450°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la catalyse %	150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	83.2	75.1	59.0	65.1
CO ²	2.4	6.6	11.2	16.0	12.1
O ²	1.1	3.0	6.4	8.6	8.1
N ²	1.5	7.2	7.3	16.4	14.7

Le méthane est chloré de: 12,5 % à 150°; 21 % à 250° ; 38 % à 350°; 31,5 % à 450°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la catalyse %	150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	91.7	85.0	77.3	75.0
CO ²	2.4	2.9	7.3	10.2	12.0
O ²	1.1	1.7	3.8	6.0	6.2
N ²	1.5	3.7	3.9	6.5	6.8

Le méthane est chloré de: 3,5 % à 150°; 11 % à 250° ; 19 % à 350°; 22 % à 450°.

4° En présence de *ponce au CuCl* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	87.9	80.3	72.1	75.0
CO ²	2.4	5.8	7.1	12.5	12.0
O ²	1.1	3.4	3.5	7.2	6.2
N ²	1.5	2.9	8.1	8.2	6.8

Le méthane est chloré de: 7,5 % à 150°; 15,5 % à 250°; 26 % à 350°; 22 % à 450°.

5° En présence de *ponce au Fe'Cl* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	79.8	72.0	55.6	64.0
CO ²	2.4	7.0	12.6	11.6	13.2
O ²	1.1	3.3	7.2	1.0	8.0
N ²	1.5	6.9	8.2	13.9	14.8

Le méthane est chloré de: 16 % à 150°; 25 % à 250°; 41,5 % à 350°; 33 % à 450°.

En résumé, en nous servant du chlorure titanique TiCl⁴, comme agent de chloruration, et de différents catalyseurs à diverses températures, le méthane CH⁴ est chloré dans les proportions suivante:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ² Cl ³
150°	3 %	12,5 %	3,5 %	7,5 %	16 %
250°	11 %	21 %	11 %	15,5 %	25 %
350°	20 %	38 %	19 %	26 %	41,5 %
450°	16 %	31,5 %	22 %	22 %	33 %

En comparant ce tableau à celui des pages 20 et 22 nous voyons que le chlorure titanique est un chlorurant inférieur au pentachlorure d'antimoine, mais bien supérieur

au chlorure stannique. Les courbes indiquent nettement la différence:

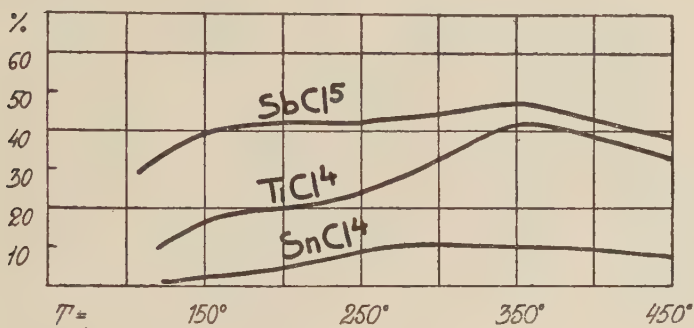


Fig. 4. — Chloruration du méthane avec SbCl₅, TiCl₄ et SnCl₄, en présence de ponce au Fe²Cl⁶.

Dans certains cas, par exemple en présence de ponce au Fe²Cl⁶ et à la température de 350°, la chloruration a atteint 41,5 % contre 10 % avec le sel stannique.

Le chlorure titanique se transforme au commencement de la réaction en:



Le Ti²Cl⁶ est un sel violet qui se dépose sur les parois du réfrigérant, mais après quelques minutes, le chlore libre le transforme de nouveau en TiCl⁴, que nous trouvons après dans le mélange de produits formés par la chloruration du méthane.

Pendant la réaction le Ti²Cl⁶ ne se forme plus.

*
* *

d) Résultats:

Pour constater les quantités des produits de la chloruration du méthane, nous avons fait passer 20 litres de gaz naturel, à une vitesse moyenne de 5 litres à l'heure, dans le tube à réactions.

Comme agent de chloruration nous avons employé le *chlorure stannique*. La température de la réaction a été maintenue à 350°. Dans ces conditions la chloruration du méthane est faite à raison de 10 % en présence de ponce au Fe²Cl⁶, et de 9 % en présence de ponce au CuCl² (page 22)

Les produits obtenus sont:

	en présence de la ponce	
	au Fe^2Cl^6	au CuCl^2
Chlorure de méthyle	1,6 gr.	1,6 gr.
Chlorure de méthylène	0,5 gr.	0,4 gr.
Chloroforme	0,4 gr.	0,2 gr.
Tétrachlorure de carbone..	—	—

Nous avons répété la même expérience: 20 litres de gaz naturel ont été chlorés par le *chlorure titanique*. La réaction a été maintenue à une température de 350° . Dans ces conditions la chloruration du méthane est faite à raison de 41,5 % en présence de ponce au Fe^2Cl^6 , et de 26 % en présence de ponce au CuCl^2 . Les résultats sont les suivants:

	en présence de la ponce	
	au Fe^2Cl^6	au CuCl^2
Chlorure de méthyle	4,0 gr.	3,1 gr.
Chlorure de méthylène.	0,9 gr.	0,7 gr.
Chloroforme	0,7 gr.	0,5 gr.
Tétrachlorure de carbone..	—	—

C'est le chlorure de méthyle qui se forme en plus grande quantité.

Dans le cas du chlorure titanique, en présence de ponce au CuCl^2 , le rendement est de 3,10 gr. de chlorure de méthyle pour 20 litres de méthane.

Un litre de méthane pesant 0,7168 gr. on a dans 20 litres 14,34 gr. de méthane. Comme d'autre part, 51 gr. de chlorure de méthyle correspondent par équivalence à 16 gr. de méthane, les 3,10 gr. de chlorure de méthyle obtenus ont été produits aux dépens de 0,97 gr. de méthane. Ceci donne un taux de transformation du méthane en chlorure de méthyle égale à:

$$\frac{0,97 \times 100}{14,34} = 6,5 \%$$

En répétant le calcul pour chaque produit séparément, nous avons établi le tableau de la transformation du méthane mis en œuvre en ses différents produits de chloruration:

Produits formés	Agent de chloruration	
	SnCl^4	TiCl^4
Chlorure de méthyle. . . .	3,3 %	6,5 %
Chlorure de méthylène. .	0,47 %	1,0 %
Chloroforme	0,13 %	0,47 %
Tétrachlorure de carbone	—	—

La « *Holzverkohlungs Ind.* » fait passer le méthane plusieurs fois dans le tube à réactions, de manière à en transformer la plus grande partie en chlorure de méthyle (1).

Nous n'avons passé le méthane qu'une seule fois et nous avons obtenu dans ce premier passage: 3,3 % pour taux de transformation du méthane mis en œuvre en chlorure de méthyle, avec du *chlorure stannique*, et 6,5 % pour le *chlorure titanique*.

Dans chacun des cas il nous est resté 81 % de méthane avec le chlorure stannique et 74 % de méthane avec le chlorure titanique, qui aurait pu être chloré de nouveau et augmenter les rendements.

C'est une question de vitesse entre le débit du méthane et celui du chlorurant qu'il est assez difficile de régler en raison de la viscosité des chlorures et des traces d'humidité qui bouchent les capillaires d'écoulement.

L'emploi de chlorures de Sb, de Sn, de Ti, pour effectuer la chloruration du méthane, a sur l'emploi du chlore l'avantage de ne pas être obligé de mesurer les quantités de produits qui entrent en jeu.

En effet, si on essaie de chlorer directement le méthane par le chlore, on sait qu'il faut employer des proportions très strictes de Cl et de CH₄, pour éviter soit une explosion, soit une décomposition totale de C et H.

Les températures trop élevées favorisent la formation des produits de chloruration supérieurs, et il en est de même pour certaines modalités d'accélération de la chloruration par la lumière ou par effluves électriques. Cet effet reposerait sur la prédominance, dans ces conditions, de réactions de chloruration d'ordre supérieur sur celle de chloruration successive.

C'est ainsi que s'explique, suivant *Martin et Fuchs* (2) la formation préférentielle de produits de chloruration liquides et de perchloréthane dans le procédé de *Pfeifer et Szarvasy* (3), où le mélange de méthane et de chlore subit une action prolongée et intense de décharges électriques.

Et il en est de même dans le procédé de *Baskerville et Riederer* (4), où il y a formation de chloroforme, de tétrachlorure de carbone en quantité prédominante et d'hexachloréthane; dans celui de *Clayton* et celui de *Bedford* (5). production d'hexachloréthane.

(1) Engl. Pat. 195.345.

(2) Ztschr. für Elektrochem. **27**, 150 (1921).

(3) D. R. P. 242, 570.

(4) Journ. Ind. Engl. Chem. **5**, 5 (1911).

(5) Journ. Ind. Engl. Chem. **10**, 1090 (1912).

Dans les essais de chloruration de *Tolloczko* (1) à la faveur de la lumière ultraviolette, on a un effet analogue, mais dû à l'existence d'un rapport anormal entre les vitesses des réactions.

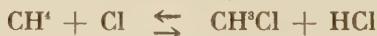
Dans chacun des stades de chloruration, un atome d'hydrogène du méthane est remplacé par un atome de chlore. Pour trouver les chances de formation de l'un ou de l'autre produits de chloruration, il faut donc connaître l'énergie de formation de l'un ou de l'autre des produits de chloruration des liaisons C-H et C-Cl.

Depuis les recherches de Thomson, on sait que la chaleur de formation de la liaison C-H est de valeur égale pour les 4 atomes du méthane. Elle s'élève suivant les données récentes de Fajans (2) corrigées par Kohn, à 87 kg. Cal.

Pour le chlore il s'agissait de savoir si la formation de la liaison C-Cl demande la même énergie dans chacun des 4 produits de chloruration. Le calcul basé sur des données thermochimiques mène à la conclusion, qu'ici aussi la valeur énergétique de formation est toujours pratiquement la même. Elle s'élève pour le chlorure de méthyle, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone à 103,101 et 100 kg. Cal. (3).

En ce qui concerne le chlorure de méthylène, les données disponibles ne se prêtent pas à ce calcul.

La réaction entre le méthane ou un chlorométhane doit être considérée comme réversible:



Dans la réaction contraire la vitesse de réaction sera déterminée par le nombre d'atomes de chlore dans le méthane chloré.

Ces résultats laissent supposer que tous les atomes d'hydrogène du méthane et de ses produits de chloruration, montreraient dans des conditions physiques identiques, la même réactivité vis-à-vis du chlore élémentaire, et que la vitesse de réaction à concentration égale serait la même pour tous ces composés.

Le chlorure de méthyle produit, il s'agit de le saponifier en alcool méthylique. Or ceci n'est pas aussi simple que l'on puisse supposer; la saponification de ce composé mène à des équilibres de sorte que l'on doit avoir recours à des modes opératoires particuliers ou chercher des moyens détournés pour arriver au but.

Au point de vue économique, la saponification la plus intéressante serait celle par la vapeur d'eau.

(1) C. R. Acad. de Sciences de Cracovie. **52**, 307 (1912).

(2) Rev. des Prod. Chimiques. **14**, 469 (1925).

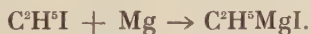
(3) MARTIN et FUCHS. Zeitschr. für Elektrochem. **27**, 150 (1921).

II. — CHLORURATION DE L'ETHANE

Nous avons essayé les mêmes opérations de chloruration sur l'éthane. Les résultats sont inférieurs à ceux de la chloruration du méthane. Les catalyseurs ponce cuivrée et ponce au Fe^2Cl^6 ont donné cette fois aussi les meilleurs résultats.

La « *Verein für Chem. u. Met. Prod.* » (Tcheco-Slovaquie) (1), trouve qu'on peut combattre le danger des explosions dues aux mélanges de chlore et d'éthane, en ce qui concerne la chloruration d'éthane, si on effectue la réaction dans les chambres remplies de matière graphitique. Nous avons trouvé que non seulement la matière graphitique empêche les explosions, mais que tous les catalyseurs ont un grand pouvoir de répartition thermique qui impose à la réaction un cours tranquille.

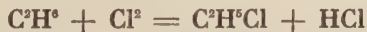
Nous avons préparé l'éthane par la méthode organo-magnésienne de *Grignard*, en faisant réagir de l'iodure d'éthyle sur du magnésium:



L'iodure de magnésium-éthyle a été ensuite traité avec de l'eau, en maintenant le ballon à réaction dans la glace:



L'éthane C^2H^6 , traité par le chlore, fournit le chlorure d'éthyle



qu'il suffit de traiter par la potasse aqueuse, ou par la vapeur d'eau (2), pour obtenir:



**

a) Action du pentachlorure d'antimoine SbCl^5 .

Nous avons obtenu avec les différents catalyseurs, les résultats consignés dans les tableaux suivants:

(1) Brevet Fr. 650.950.

(2) D. R. P. 413.447 et D. R. P. 416.603.

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7,0	7,4	7,9	8,6
C ⁿ H ²ⁿ	—	—	—	—
O ²	4,5	4,9	5,4	5,8
H ²	12,0	11,6	10,0	10,6
C ² H ⁶	52,0	49,4	46,3	40,0
N ²	25,5	26,7	30,4	35,0

L'éthane est chloré de: 5 % à 150°; 11 % à 250 et 24 % à 300°.

2° En présence de *ponce cuivrée*:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7,0	7,3	7,9	8,8
C ⁿ H ²ⁿ	—	—	—	0,6
O ²	4,5	4,9	5,0	5,2
H ²	12,0	11,7	10,4	8,4
C ² H ⁶	52,0	46,3	40,0	33,0
N ²	25,5	29,3	36,7	44,0

L'éthane est chloré de: 11 % à 150°; 24 % à 250° et 37 % à 300°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7,0	7,6	7,9	9,0
C ⁿ H ²ⁿ	—	—	—	0,3
O ²	4,5	4,0	4,3	5,2
H ²	12,0	11,6	11,0	9,8
C ² H ⁶	52,0	48,1	41,6	45,5
N ²	25,5	28,7	21,2	30,0

L'éthane est chloré de: 7,5 % à 150°; 20 % à 250° et 28 % à 300°.

4° En présence de *ponce au CuCl* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %		
		150°	250°	300°
CO ²	7.0	8.0	8.2	7.8
C ² H ²ⁿ	—	—	—	0.5
O ²	4.5	4.6	4.8	4.7
H ²	12.0	11.0	10.0	10.7
C ² H ⁶	52.0	46.8	40.6	46.3
N ²	25.5	29.6	36.4	27.0

L'éthane est chloré de: 10 % à 150°; 22 % à 250° et 11 % à 300°.

5° En présence de *ponce au FeCl* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %		
		150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.8	8.1	8.6
C ² H ²ⁿ	—	—	—	1.0
O ²	4.5	4.7	4.9	5.4
H ²	12.0	10.7	10.0	8.1
C ² H ⁶	52.0	46.3	38.5	35.4
N ²	25.5	27.5	38.5	41.5

L'éthane est chloré de: 11 % à 150°; 26 % à 250° et 32 % à 300°.

En résumé, en nous servant du pentachlorure d'antimoine SbCl⁵ comme agent de chloruration et des différents catalyseurs à diverses températures, l'éthane est chloré dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ³ Cl ⁶
150°	5 %	11 %	7,5 %	10 %	11 %
250°	11 %	24 %	20 %	22 %	26 %
300°	24 %	37 %	28 %	29 %	32 %

C'est la ponce cuivrée qui paraît se comporter le mieux comme catalyseur de chloruration de l'éthane, tandis que nous avons vu que pour le méthane à 350° par exemple, tous les catalyseurs présentaient le même degré d'activité.

b) *Action du chlorure stannique SnCl⁴.*

Nous avons obtenu avec les différents catalyseurs à diverses températures, les résultats consignés dans les tableaux suivants:

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.4	7.9	8.8
C ⁿ H ²ⁿ	—	—	—	—
O ²	4.5	4.6	5.3	5.2
H ²	12.0	11.1	10.6	9.9
C ² H ⁶	52.0	51.8	51.8	51.5
N ²	25.5	24.2	24.2	24.6

L'éthane est chloré de: 0,5 % à 150°; 0,5 % à 250° et 1 % à 300°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.3	7.7	8.1
C ⁿ H ²ⁿ	—	—	—	0.2
O ²	4.5	4.0	5.6	4.6
H ²	12.0	11.0	10.8	8.6
C ² H ⁶	52.0	51.8	51.8	51.0
N ²	25.5	25.9	24.1	27.5

L'éthane est chloré de: 0,5 % à 150°; 0,5 % à 250° et 2 % à 300°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.4	7.8	8.0
C ⁿ H ²ⁿ	—	—	—	0.1
O ²	4.5	4.6	5.4	5.5
H ²	12.0	11.0	10.6	10.1
C ² H ⁶	52.0	51.8	51.8	51.5
N ²	25.5	25.2	24.4	24.8

L'éthane est chloré de: 0,5 % à 150°; 0,5 % à 25° et 1 % à 300°.

4° En présence de *ponce au CuCl'* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %		
		150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.2	7.6	7.8
C ⁿ H ²ⁿ	—	—	—	0.1
O ²	4.5	4.7	4.9	5.2
H ²	12.0	10.4	19.3	8.6
C ² H°.....	52.0	51.8	51.5	50.5
N ²	25.5	25.9	26.7	27.8

L'éthane est chloré de: 0,8 % à 150°; 1 % à 250° et 3 % à 300°.

5° En présence de *ponce au Fe'Cl'* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %		
		150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.2	7.7	8.6
C ⁿ H ²ⁿ	—	—	—	0.1
O ²	4.5	4.9	5.0	6.6
H ²	12.0	10.2	9.6	9.3
C ² H°.....	52.0	51.5	50.5	50.4
N ²	25.5	25.9	27.2	25.4

L'éthane est chloré de: 1 % à 150°; 3 % à 250° et 4 % à 300°.

En résumé, en nous servant de chlorure stannique SnCl', comme agent de chloruration, et des différents catalyseurs à diverses températures, l'éthane est chloré dans les proportions suivantes :

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ² Cl ³
150°	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	1 %
250°	0,5 %	0,5 %	0,5 %	1 %	3 %
300°	1 %	2 %	1 %	3 %	4 %

Comme dans le cas du méthane, on voit que la chloruration de l'éthane par le chlorure stannique est très faible et que les rendements en dérivés chlorés sont insignifiants.

Quelque soit le catalyseur employé, le sel d'étain apparaît donc comme un chlorurant tout à fait inférieur.

c) Action du chlorure titanique $TiCl_4$.

Nous avons obtenu avec les différents catalyseurs à diverses températures les résultats consignés dans les tableaux suivants:

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO^2	7.0	8.1	7.6	8.0
C^nH^{2n}	—	—	—	0.3
O^2	4.5	4.4	5.0	5.2
H^2	12.0	11.8	8.3	8.0
C^2H^6	52.0	51.0	50.0	46.8
N^2	25.5	23.7	29.1	31.7

L'éthane est chloré de: 2 % à 150°; 4 % à 250° et 10 % à 300°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO^2	7.0	7.2	7.7	7.8
C^nH^{2n}	—	—	—	0.4
O^2	4.5	4.4	5.1	5.0
H^2	12.0	11.7	8.4	7.9
C^2H^6	52.0	47.4	45.8	45.5
N^2	25.5	29.3	33.0	33.4

L'éthane est chloré de: 9 % à 150°; 12 % à 250° et 28 % à 300°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO^2	7.0	7.1	7.7	8.0
C^nH^{2n}	—	—	—	0.4
O^2	4.5	4.4	5.4	5.5
H^2	12.0	11.9	10.6	9.9
C^2H^6	52.0	50.5	47.9	46.8
N^2	25.5	26.1	28.4	29.4

L'éthane est chloré de: 3 % à 150° 8 % à 250° et 10 % à 300°.

4° En présence de *ponce au CuCl²* comme catalyseur :

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.2	7.6	7.9
C ^a H ²ⁿ	—	—	—	0.4
O ²	4.5	4.7	4.9	5.1
H ²	12.0	10.4	9.4	8.7
C ² H ⁶	52.0	49.4	43.7	45.5
N ²	25.5	28.3	34.4	32.4

L'éthane est chloré de: 5 % à 150°; 16 % à 250° et 28 % à 300°.

5° En présence de *ponce au Fe²Cl⁶* comme catalyseur :

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.2	7.7	8.6
C ^a H ²ⁿ	—	—	0.1	0.5
O ²	4.5	4.8	6.0	6.0
H ²	12.0	10.2	9.6	9.6
C ² H ⁶	52.0	46.8	43.7	36.4
N ²	25.5	31.0	32.9	38.9

L'éthane est chloré de: 10 % à 150°; 16 % à 250° et 30 % à 300°.

En résumé, en nous servant du chlorure titanique TiCl⁴, comme agent de chloruration et des différents catalyseurs à diverses températures, l'éthane est chloré dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ² Cl ⁶
150°	2 %	9 %	3 %	5 %	10 %
250°	4 %	12 %	8 %	16 %	16 %
300°	10 %	28 %	10 %	28 %	30 %

Ainsi que pour le méthane, le chlorure titanique agit dans le cas de l'éthane, comme un chlorurant d'activité voisine à celle du chlorure d'antimoine (à la température de 300°), en présence des catalyseurs ponce au CuCl² et ponce au Fe²Cl⁶.

Dans ces deux cas, les rendements en dérivés chlorés sont à peu près identiques: 29 % et 28 % en présence de la ponce au CuCl² et 32 % et 30 % en présence de la ponce au Fe²Cl⁶.

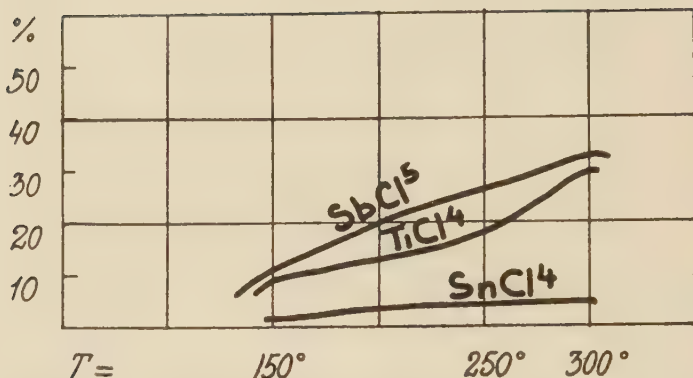


Fig. 5. — Chloruration de l'éthane avec SbCl₅, TiCl₄ et SnCl₄, en présence de ponce au Fe²Cl³.

Aux températures moins élevées, l'activité chlorurante du chlorure titanique est bien moindre que celle du chlorure d'antimoine, quel que soit le catalyseur employé.

♦♦

d) Résultats:

Nous avons fait passer un volume de 40 litres d'éthane, à une vitesse de 4 litres par heure, sur la ponce au Fe²Cl³, à une température de 300°. Nous n'avons pas essayé la chloruration à une température plus haute, parce que à 325° l'éthane se dédouble (1).

Bien que la chloruration de l'éthane à 300° soit de 30 %, nous n'avons obtenu que 3,9 gr. de chlorure d'éthyle; *mais le gaz qui sort contient 1,0 % éthylène*. Le chlorure d'éthyle formé s'est donc décomposé en:



Cette destruction est conforme à celle qu'ont indiqué Sabatier et Mailhe (3).

(1) SABATIER. La catalyse en Chim. org. (1920).

(2) SENDERENS. Bull. Soc. Chim. **3**, 823 (1906).

(3) SABATIER et MAILHE. C. R. **141**, 238 (1905).

De tous les agents de chloruration que nous avons essayés, le pentachlorure d'antimoine donne les meilleurs résultats, mais le chlorure titanique se comporte dans certains cas comme un bon chlorurant d'activité voisine à celle du pentachlorure d'antimoine.

L'emploi de chlorures de Sb, de Sn, de Ti, pour effectuer la chloruration de l'éthane, a sur celui du chlore l'avantage de ne pas être obligé de mesurer les quantités des produits qui entrent en réaction.

En effet, si on essaie de chlorer l'éthane par le chlore, on sait qu'il faut employer des proportions bien déterminées de Cl et C^2H^6 , pour éviter soit une explosion, soit une décomposition totale de carbone et hydrogène.

III. — CHLORURATION DU GAZ DE HOUILLE

Des essais de chloruration du méthane pour le transformer en chlorure de méthyle, ont été effectués en général avec du méthane préparé par les auteurs (1), ou avec du méthane extrait du gaz naturel (2).

Presque tous ces travaux ont été exécutés avec un courant de chlore.

Nous avons essayé la chloruration *par voie catalytique*, avec plusieurs sortes de catalyseurs et agents de chloruration, du gaz de houille, qui contient en dehors du méthane, des hydrocarbures éthyléniques C^2H^{2n} , de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'oxygène, de l'anhydride carbonique et de l'azote.

Nous avons établi l'influence de ces différents gaz, pendant la catalyse, sur la chloruration du méthane et l'influence du méthane sur la chloruration de l'oxyde de carbone.

Comme agents de chloruration, nous avons employé: le *pentachlorure d'antimoine* $SbCl^5$, le *chlorure stannique* $SnCl^4$ et le *chlorure titanique* $TiCl^3$.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le pentachlorure d'antimoine.

a) Action du pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$.

Nous avons obtenu avec les différents catalyseurs, les résultats consignés dans les tableaux suivants:

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la cata- lyse %	150°	250°	350°	450°
CO^2	3,8	4.1	4.2	4.8	5.0
C^2H^{2n}	2.8	1.6	0.4	0.3	0.6
O^2	0.9	1.9	2.1	1.4	1.4
CO	12.0	12.0	11.8	11.3	11.4
H^2	49.7	46.8	43.7	44.0	44.0
$C^2H^{2n} + ^2$.	16.0	14.4	13.6	9.6	10.4
N^3	15.0	19.2	14.2	28.6	27.2

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés dans les proportions suivantes: 10 % à 150°; 15 % à 250°; 40 % à 350°; 35 % à 450°.

(1) D. R. P. 292.089.
336.205.
362.142.
378.137.

(2) U. S. P. 1.111.842. 1.445.508.
1.420.346. 1.459.777.
1.422.838.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 60 % à 150°; 85 % à 250°; 90 % à 350°; 80 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: rien à 150°; 2 % à 250°; 6 % à 350° et 5 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 6 % à 150°; 12 % à 250°; 14 % à 350° et 14 % à 450°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur, à différentes températures:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	3.8	4.0	4.2	6.6	8.0
C ⁿ H ^m	2.6	1.3	1.1	0.4	0.6
O ²	0.9	0.8	6.4	8.8	5.3
CO.....	12.0	11.9	10.8	10.2	10.8
H ²	49.7	45.8	41.8	39.8	39.8
C ⁿ H ^m + ² .	16.0	12.2	7.2	4.3	12.5
N ²	15.0	24.0	28.5	29.9	23.5

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 20 % à 150°; 55 % à 250°; 73,5 % à 350°; 22 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 30 % à 150°; 60 % à 250°; 85 % à 350°; 80 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 1 % à 150°; 10 % à 250°; 15 % à 350°; 10 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 8 % à 150°; 16 % à 250°; 20 % à 350°; 20 % à 450°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	3.8	4.0	4.9	6.4	7.4
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	1.6	0.6	0.6	0.7
O ²	0.9	1.2	5.9	8.1	8.2
CO.....	12.0	11.9	10.7	10.8	11.4
H ²	49.7	46.8	43.3	40.8	40.6
C ⁿ H ²ⁿ + ² .	16.0	15.2	12.5	9.8	12.0
N ²	15.0	19.3	22.3	23.5	19.7

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 5 % à 150°; 22 % à 250°; 39 % à 350°; 25 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 40 % à 150°; 85 % à 250°; 80 % à 350°; 75 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 1 % à 150°; 11 % à 250°; 10 % à 350°; 5 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 7 % à 150°;; 13 % à 250°; 18 % à 350°; 19 % à 450°.

4° En présence de *ponce au CuCl²* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la cata- lyse %	150°	250°	350°	450°
CO ²	3.8	4.3	4.8	5.6	5.9
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	1.5	1.5	0.4	1.1
O ²	0.9	1.4	2.0	3.6	8.3
CO.....	12.0	11.8	10.8	10.1	10.7
H ²	49.7	45.8	41.3	40.8	39.3
C ⁿ H ^m + ² .	16.0	11.2	8.8	6.0	10.4
N ²	15.0	24.0	30.8	33.5	24.3

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 30 % à 150°; 45 % à 250°; 65 % à 350°; 35 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 45 % à 150°; 45 % à 250°; 85 % à 350°; 60 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 2 % à 150°; 10 % à 250°; 16 % à 350°; 11 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 8 % à 150°; 17 % à 250° ; 18 % à 350°; 21 % à 450°.

5° En présence de *ponce au Fe²Cl³* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la cata- lyse %	150°	250°	350°	450°
CO ²	3.8	3.9	4.3	4.7	5.1
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	0.8	0.3	0.6	1.2
O ²	0.9	1.8	2.3	3.1	3.9
CO.....	12.0	11.8	10.7	9.9	10.2
H ²	49.7	46.8	41.8	40.6	39.8
C ⁿ H ^m + ² .	16.0	8.0	6.4	4.0	10.4
N ²	15.0	26.9	34.2	37.1	29.4

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 50 % à 150°; 60 % à 250°; 75 % à 350°; 35 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 70 % à 150°; 90 % à 250°; 80 % à 350°; 55 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 2 % à 150°; 11 % à 250°; 18 % à 350°; 15 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 6 % à 150°; 16 % à 250°; 19 % à 350°; 20 % à 450°.

En résumé, en nous servant du pentachlorure d'antimoine SbCl_5 , comme agent de chloruration et de différents catalyseurs à diverses températures, les hydrocarbures méthaniques du gaz de houille sont chlorés dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl_2	ponce Fe^2Cl^6
150°	10 %	20 %	5 %	30 %	50 %
250°	15 %	55 %	22 %	45 %	60 %
350°	40 %	73,5 %	39 %	65 %	75 %
450°	35 %	22 %	25 %	35 %	35 %

La meilleure température pour la chloruration des hydrocarbures méthaniques est donc vers 350°. Les meilleurs catalyseurs sont la ponce cuivrée, la ponce au Fe^2Cl^6 et la ponce au CuCl_2 .

Le pentachlorure d'antimoine a été employé par *Pfeifer* et *Mauthner* (1) comme catalyseur, l'agent de chloruration étant un courant de chlore; les résultats des réactions dépendent du rapport entre le chlore et le gaz (2).

La « *Holzverkohlung Industrie A. G.* » convertit le méthane en produits chlorés avec un pourcentage de 70 % (3), en opérant la chloruration avec un courant de chlore et en étendant de vapeur d'eau le mélange réactionnel (4).

Par contre, *Curme* (5) indique que le catalyseur, de même que le gaz, doivent être complètement secs (6). Dans ces conditions, on peut conduire toute la série des opérations dans des appareils en fer ou en acier.

Nous n'avons pu constater l'influence de la vapeur d'eau sur la chloruration car dès que le pentachlorure d'antimoine fixe une petite quantité d'eau, il se transforme en oxychlorure qui ne peut pas réaliser la réaction.

La « *Holzverkohlungs Ind.* » fixe la température de réaction entre 300°-400° (7), et la même Société d'après un autre brevet (8) donne comme température de réaction optimale entre 300°-350°.

(1) Jour. prakt. Chem. **99**, 239 (1919).

(2) Eng. Pat. 157, 235.

(3) FRYDLENDER, Rev. Prod. Chim. **13**, 473 (1925).

(4) D. R. P. 378, 137.

(5) U. S. P. 1, 422, 838.

(6) SEELIG, Lieb. Ann. **237**, 178 (1866).

(7) D. R. P. 378.137.

(8) D. R. P. 393.550.

Lacy (1) travaille à 400°; *Jones, Alison et Meighan* (2) à 225°-500°; *Karpen et Bross* ont essayé de préparer le chloroforme par la chloruration du chlorure de méthyle et du méthane, à une température de 400°-500° (3). Seul, *Le Floch* (4) admet comme meilleure température pour la chloruration du méthane de 200° à 250°. Il emploie comme catalyseur le charbon de bois préalablement calciné au rouge.

La comparaison des résultats de *Jones, Alison et Meigham* (5), avec ceux de *Curme* (6), montre une divergence profonde en ce qui concerne l'emploi du charbon activé en tant que catalyseur.

Tandis que *Curme* l'utilise avec succès pour la production du chlorure de méthyle, *Jones, Alison et Meigham* trouvent qu'il ne permet d'arriver qu'à un faible rendement en chlorure de méthyle, en activant par contre fortement la formation du tetrachlorure de carbone.

Cette contradiction semblerait être due au fait que *Curme* opère avec un système gazeux anhydre, tandis que *Jones, Alison et Meigham* travaillent avec des gaz humides.

Mais, comme l'indique l'analyse de gaz, en même temps que la chloruration des hydrocarbures méthaniques, une chloruration des hydrocarbures éthyléniques, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène du gaz de houille a eu lieu également.

Le tableau ci-dessous montre la chloruration des *hydrocarbures éthyléniques du gaz de houille*; la chloruration étant faite dans les mêmes conditions et en même temps que les hydrocarbures méthaniques; les résultats sont naturellement meilleurs et atteignent à une proportion de 90 % :

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ² Cl ³
150°	60 %	50 %	40 %	45 %	70 %
250°	85 %	60 %	85 %	45 %	90 %
350°	90 %	85 %	80 %	85 %	80 %
450°	80 %	80 %	75 %	60 %	55 %

(1) U. S. P. 1.111.842 et Engl. Pat. 16.914.

(2) Bureau of Mines, Techn. Paper 255 (1921).

(3) Brevet Franç. 597.678.

(4) Brevet Franc. 489.768.

(5) Bureau of Mines, Techn. Paper 256 (1921).

(6) U. S. P. 1.422.838.

L'oxyde de carbone du gaz de houille est chloré en phosgène COCl_2 , dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl_2	ponce $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^+$
150°	0 %	1 %	1 %	2 %	2 %
250°	2 %	10 %	11 %	10 %	11 %
350°	6 %	15 %	10 %	16 %	18 %
450°	5 %	10 %	5 %	11 %	15 %

Nous avons essayé aussi la chloruration d'oxyde de carbone seul; les résultats sont donnés à la page 59

Ainsi que le montre l'analyse de gaz, l'hydrogène du gaz de houille est chloré dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl_2	ponce $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^+$
150°	6 %	9 %	7 %	8 %	6 %
250°	12 %	16 %	13 %	17 %	16 %
350°	14 %	20 %	18 %	18 %	19 %
450°	14 %	20 %	19 %	21 %	20 %

Nous avons essayé aussi la chloruration d'hydrogène seul; les résultats sont donnés à la page 62

En regardant les courbes de la chloruration du gaz de houille, on observe que la réaction est au maximum à la température de 350°.

L'hydrogène est chloré au maximum à 450°.

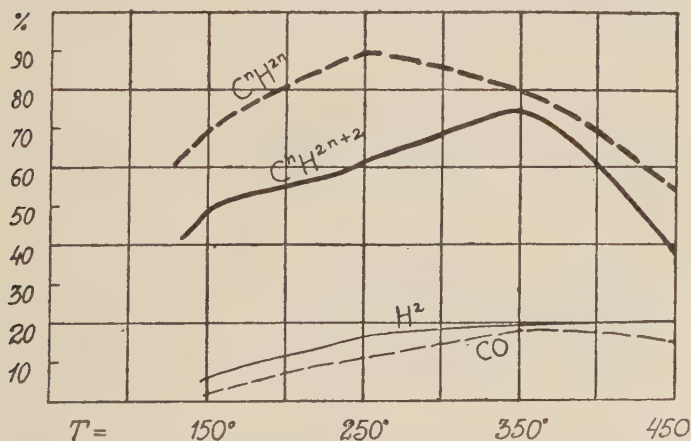


Fig. 6. — Chloruration du gaz de houille avec SbCl_5 , en présence de ponce au $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^+$.

Remarque sur les catalyseurs:

La ponce cuivrée et la ponce ferrique ont été trouvées à la fin de la chloruration transformées en ponce au CuCl^2 et ponce au Fe^2Cl^6 respectivement; c'est-à-dire que le cuivre et le fer ont été attaqués par le chlore naissant du SbCl^5 . D'ailleurs nous avons observé que si on prolonge la chloruration en se servant de la ponce cuivrée ou de la ponce ferrique comme catalyseurs, les résultats se rapprochent des résultats obtenus avec CuCl^2 et Fe^2Cl^6 .

Action du chlorure stannique SnCl^4 .

La chloruration avec le chlorure stannique SnCl^4 est plus faible qu'avec le pentachlorure d'antimoine SbCl^5 .

Le même appareil a été employé et les mêmes catalyseurs. Les analyses des gaz ont été effectuées aux mêmes températures que pour la chloruration avec le pentachlorure d'antimoine. Dans ces conditions nous avons obtenu le meilleur résultat en employant comme catalyseur la ponce au Fe^2Cl^6 , la température de conversion optima étant toujours d'environ 350° .

L'arrivée du gaz est réglée par un barboteur et son volume enregistré par un gazomètre; il passe ensuite dans un appareil avec CaO , avant d'entrer dans le tube à réactions.

Le chlorure stannique est débité par un capillaire effilé, d'après la méthode générale (fig. 1 page 14)

Il faut faire attention à l'humidité (1), le chlorure stannique étant très hygroscopique.

(1) SEELIG. Lieb. Ann. **237**, 138 (1866).

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.2	4.4	5.1	4.8
C ⁿ H ²ⁿ	2.5	2.4	2.3	1.8	2.3
O ²	0.8	1.1	2.1	1.3	1.8
CO.....	12.0	12.0	11.9	11.8	11.7
H ²	49.7	46.9	47.7	43.7	44.0
C ⁿ H ²ⁿ + ³ ..	16.5	15.9	15.5	15.1	16.2
N ²	14.5	17.6	20.1	21.2	19.2

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 5 % à 150°; 8 % à 250°; 9 % à 350°; 3 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 5 % à 150°; 10 % à 250°; 30 % à 350°; 10 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 0 % à 150°; 1 % à 250°; 2 % à 350°; 3 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 6 % à 150°; 12 % à 250°; 12 % à 350°; 14 % à 450°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.1	4.8	6.1	5.2
C ⁿ H ²ⁿ	2.5	2.2	1.9	1.7	2.2
O ²	0.8	0.9	4.0	4.0	4.1
CO.....	12.0	11.9	11.7	10.7	11.1
H ²	49.7	46.8	44.1	41.8	40.8
C ⁿ H ²ⁿ + ³ ..	16.5	15.2	14.6	14.2	15.7
N ²	14.5	17.1	19.0	21.5	20.9

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 8 % à 150°; 12 % à 250°; 14 % à 350°; 5 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 15 % à 150°; 25 % à 250°; 35 % à 350°; 15 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 1 % à 150°; 3 % à 250°; 11 % à 350°; 8 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 6 % à 150°; 14 % à 250°; 16 % à 350°; 18 % à 450°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur :

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la cata- lyse %	150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.2	4.2	5.3	5.2
C ⁿ H ²ⁿ	2.5	2.2	1.9	2.2	2.3
O ²	0.8	1.1	3.0	2.6	3.2
CO.....	12.0	11.9	11.1	11.2	11.8
H ²	49.7	46.8	43.3	41.8	42.3
C ⁿ H ²ⁿ + ²	16.5	15.9	15.4	14.9	15.6
N ²	14.5	17.9	21.1	22.0	19.6

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 4 % à 150°; 7 % à 250°; 10 % à 350°; 6 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 15 % à 150°; 25 % à 250°; 15 % à 350°; 10 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 1 % à 150°; 8 % à 250°; 7 % à 350°; 2 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 6 % à 150°; 13 % à 250°; 16 % à 350°; 15 % à 450°.

4° En présence de *ponce au CuCl²* comme catalyseur :

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la cata- lyse %	150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.2	4.4	4.8	4.5
C ⁿ H ²ⁿ	2.5	1.7	1.5	1.2	1.5
O ²	0.8	1.0	1.8	2.4	5.0
CO.....	12.0	11.9	11.3	10.7	11.4
H ²	49.7	45.8	44.0	42.3	41.3
C ⁿ H ²ⁿ + ²	16.5	12.6	11.6	9.1	10.8
N ²	14.5	22.8	25.4	29.5	25.5

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 24 % à 150°; 30 % à 250°; 45 % à 350°; 35 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 35 % à 150°; 40 % à 250°; 55 % à 350°; 40 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 1 % à 150°; 6 % à 250°; 11 % à 350°; 17 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 8 % à 150°; 14 % à 250°; 15 % à 350°; 17 % à 450°.

5° En présence de *ponce au Fe³Cl⁶* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.2	4.4	4.6	5.1
C ⁿ H ²ⁿ	2.5	1.5	1.0	1.2	1.7
O ²	0.8	1.6	2.4	2.9	3.8
CO.....	12.0	11.9	11.4	11.0	11.2
H ²	49.7	46.8	43.3	41.3	40.8
C ⁿ H ²ⁿ + ^a .	16.5	11.6	10.8	8.5	12.9
N ²	14.5	22.4	26.7	30.5	24.5

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 30 % à 150°; 35 % à 250°; 49 % à 350°; 22 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 40 % à 150°; 60 % à 250°; 55 % à 350°; 35 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 1 % à 150°; 5 % à 250°; 9 % à 350°; 7 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 6 % à 150°; 13 % à 250°; 17 % à 350°; 18 % à 450°.

Ainsi que le montrent les analyses des gaz, en nous servant du chlorure stannique SnCl⁴ comme agent de chloruration et de différents catalyseurs à diverses températures, les hydrocarbures méthaniques du gaz de houille sont chlorés dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ³ Cl ⁶
150°	5 %	8 %	4 %	24 %	30 %
250°	8 %	12 %	7 %	30 %	35 %
350°	9 %	14 %	10 %	45 %	49 %
450°	3 %	5 %	6 %	35 %	22 %

Le chlorure stannique se montre un assez médiocre agent de chloruration. L'emploi de la ponce simple comme catalyseur ne donne que 9 % des hydrocarbures méthaniques chlorés; le meilleur catalyseur la ponce au Fe³Cl⁶, donne 49 %, c'est-à-dire 2/3 comme le pentachlorure d'antimoine.

L'analyse de gaz indique qu'en même temps que la chloruration des hydrocarbures méthaniques, se sont chlorés aussi les hydrocarbures éthyléniques, l'oxyde de carbone et l'hydrogène du gaz de houille.

Le tableau ci-dessous montre la chloruration des *hydrocarbures éthyléniques* du gaz de houille, la chloruration étant faite dans les mêmes conditions et en même temps que les hydrocarbures méthaniques :

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl^2	ponce Fe^2Cl^4
150°	5 %	15 %	15 %	35 %	40 %
250°	10 %	25 %	25 %	40 %	60 %
350°	30 %	35 %	15 %	55 %	55 %
450°	10 %	15 %	10 %	40 %	35 %

L'oxyde de carbone du gaz de houille est chloré en *phosgène* COCl^2 , dans les proportions suivantes :

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl^2	ponce Fe^2Cl^4
150°	0 %	1 %	1 %	1 %	1 %
250°	1 %	3 %	8 %	6 %	5 %
350°	2 %	11 %	7 %	11 %	9 %
450°	3 %	8 %	2 %	5 %	7 %

Nous avons essayé aussi la chloruration d'oxyde de carbone seul, avec le pentachlorure d'antimoine comme agent de chloruration; les résultats sont donnés à la page...

L'hydrogène du gaz de houille est chloré dans les proportions suivantes :

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl^2	ponce Fe^2Cl^4
150°	6 %	6 %	6 %	8 %	6 %
250°	12 %	14 %	13 %	14 %	13 %
350°	12 %	16 %	16 %	15 %	17 %
450°	14 %	18 %	15 %	17 %	18 %

Nous avons essayé aussi la chloruration d'hydrogène seul; les résultats sont donnés à la page 62

Les courbes de la chloruration des hydrocarbures méthaniques et de l'oxyde de carbone sont au maximum à la température de 350°.

L'hydrogène est mieux chloré à 450°.

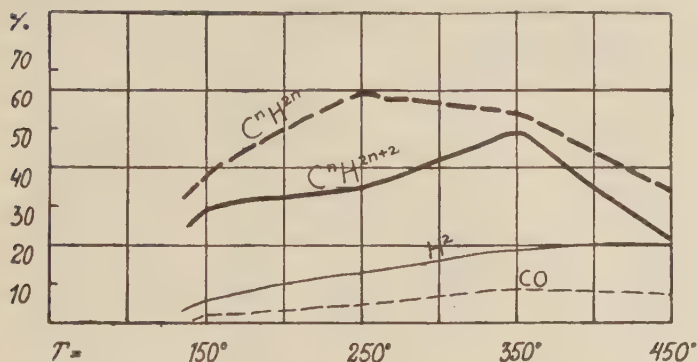


Fig. 7. — Chloruration du gaz de houille avec chlorure stannique, en présence de la ponce au Fe^2Cl^6 .

Remarque sur les catalyseurs:

Le CuCl^2 et le Fe^2Cl^6 sont donc les meilleurs catalyseurs pour la transformation des hydrocarbures méthaniques en dérivées chlorés, ainsi que pour la transformation de l'oxyde de carbone en phosgène COCl^2 .

Il ne faut pas dépasser la température de 350° , parce que le phosgène se décompose au contact du catalyseur en CO et Cl^2 .

c) Action du chlorure titanique TiCl^4 .

Les opérations sont assez difficiles, parce que le chlorure titanique est très hygroscopique. Il faut travailler absolument à sec, pour éviter la formation des dépôts qui empêchent les réactions.

Nous avons exécuté les mêmes opérations de chloruration des hydrocarbures, avec les mêmes catalyseurs et aux mêmes températures.

Les résultats sont meilleurs que pour le chlorure stannique SnCl^4 , mais inférieurs à ceux du pentachlorure d'antimoine SbCl^5 .

La ponce au CuCl^2 et la ponce au Fe^2Cl^6 se sont montrées des catalyseurs très actifs pour la chloruration. L'arrivée du gaz est réglée par un barboteur et son volume enregistré par un gazomètre. Le gaz passe ensuite dans un appareil qui contient CaO , avant d'entrer dans le tube à réactions.

Le chlorure titanique est débité par un capillaire effilé d'après la méthode générale (fig. 1, page 14).

1° En présence de la *ponce simple* comme catalyseur, à diverses températures, le gaz de houille est chloré dans les proportions suivantes:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	3.6	3.8	4.0	4.2	4.3
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	2.0	1.3	1.3	1.5
O ²	1.0	1.4	1.8	2.0	2.4
CO.....	12.0	12.0	11.9	11.6	11.7
H ²	49.7	46.8	44.8	43.7	43.3
C ⁿ H ²ⁿ + ² .	16.0	14.9	11.6	10.6	14.6
N ²	15.1	19.1	24.6	26.6	22.7

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 7 % à 150°; 28 % à 250°; 34 % à 350°; 9 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 25 % à 150°; 50 % à 250°; 50 % à 350°; 45 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 0 % à 150°; 1 % à 250°; 4 % à 350°; 3 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 6 % à 150°; 10 % à 250°; 12 % à 350°; 13 % à 450°;

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	3.6	3.8	4.1	4.2	4.4
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	1.6	1.3	1.2	2.0
O ²	1.0	1.2	1.8	2.2	3.1
CO.....	12.2	11.9	11.3	10.7	11.0
H ²	49.7	46.8	43.3	42.3	41.8
C ⁿ H ²ⁿ + ² .	16.0	14.0	11.4	10.0	12.8
H ²	15.1	20.7	26.8	29.4	24.9

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 13 % à 150°; 29 % à 250°; 38 % à 350°; 20 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 40 % à 150°; 50 % à 250°; 55 % à 350°; 25 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 1 % à 150°; 6 % à 250°; 11 % à 350°; 9 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 6 % à 150°; 13 % à 250°; 15 % à 350°; 16 % à 450°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ^s	3.6	4.0	4.4	4.9	5.0
C ^a H ²ⁿ	2.6	1.7	1.3	1.3	1.9
O ²	1.0	1.2	3.0	3.6	3.8
CO.....	12.0	11.9	11.6	11.3	11.4
H ²	49.7	46.8	43.3	42.3	40.6
C ^a H ²ⁿ + ^s .	16.0	15.2	14.6	13.0	14.6
N ²	15.1	24.9	21.8	23.6	22.7

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 5 % à 150°; 9 % à 250°; 19 % à 350°; 19 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 35 % à 150°; 50 % à 250°; 50 % à 350°; 30 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 1 % à 150°; 4 % à 250°; 6 % à 350°; 5 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 6 % à 150°; 13 % à 250°; 15 % à 350°; 6 % à 450°.

4° En présence de *ponce au CuCl^p* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	3.6	3.7	4.1	6.0	5.3
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	1.3	1.2	1.3	1.6
O ²	1.0	1.4	1.9	2.2	3.8
CO.....	12.0	11.9	11.4	11.0	11.3
H ²	49.7	46.8	43.3	42.3	40.6
C ^a H ^m + ^s .	16.0	15.0	11.4	10.4	12.5
N ²	15.1	19.9	26.7	26.8	24.9

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 8 % à 150°; 29 % à 250°; 35 % à 350°; 22 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 50 % à 150°; 55 % à 250°; 50 % à 350°; 40 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 1 % à 150°; 5 % à 250°; 9 % à 350°; 6 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 7 % à 150°; 13 % à 250°; 15 % à 350°; 19 % à 450°.

5° En présence de *ponce au FeCl* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	3.6	3.9	4.1	4.2	5.1
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	1.6	0.8	1.0	1.3
O ²	1.0	1.0	1.8	2.2	3.2
CO.....	12.0	11.8	11.1	10.6	11.3
H ²	49.7	45.8	42.3	41.3	39.8
C ⁿ H ²ⁿ + ² .	16.0	13.6	8.0	6.9	9.6
N ²	15.1	22.3	31.9	33.8	29.7

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 15 % à 150°; 50 % à 250°; 57 % à 350°; 40 % à 450°.

Les hydrocarbures éthyléniques sont chlorés de: 40 % à 150°; 70 % à 250°; 65 % à 350°; 50 % à 450°.

L'oxyde de carbone est chloré de: 2 % à 150°; 8 % à 250°; 12 % à 350°; 6 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 8 % à 150°; 15 % à 250° ; 17 % à 350°; 20 % à 450°.

En résumé, en nous servant du chlorure titanique TiCl⁴ comme agent de chloruration et de différents catalyseurs à diverses températures, les hydrocarbures méthaniques du gaz de houille sont chlorés dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ² Cl ³
150°	7 %	13 %	5 %	8 %	15 %
250°	28 %	29 %	9 %	29 %	50 %
350°	34 %	38 %	19 %	35 %	57 %
450°	9 %	20 %	9 %	22 %	40 %

Le chlorure titanique est un agent de chloruration meilleur que le chlorure stannique. Ainsi à la température de 350°, en présence de la ponce au Fe²Cl³, le chlorure titanique peut chlorer les hydrocarbures méthaniques dans une proportion de 57 %; le chlorure stannique seulement 49 %

La ponce au Fe²Cl³ se montre comme un très bon catalyseur pour les deux agents de chloruration.

Comme l'analyse de gaz l'indique, en même temps que la chloruration des hydrocarbures méthaniques, se sont chlorés aussi les hydrocarbures éthyléniques, l'oxyde de carbone et l'hydrogène du gaz de houille.

Le tableau ci-dessous montre la chloruration des *hydrocarbures éthyliques du gaz de houille*, la chloruration étant faite dans les mêmes conditions et en même temps que les hydrocarbures méthaniques :

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl^2	ponce Fe^2Cl^6
150°	25 %	40 %	35 %	50 %	40 %
250°	50 %	50 %	50 %	55 %	70 %
350°	50 %	55 %	50 %	50 %	65 %
450°	45 %	25 %	30 %	40 %	50 %

L'oxyde de carbone du gaz de houille est chloré en phosgène COCl^2 , dans les proportions suivantes :

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl^2	ponce Fe^2Cl^6
150°	0 %	1 %	1 %	1 %	2 %
250°	1 %	6 %	4 %	5 %	8 %
350°	4 %	11 %	6 %	9 %	12 %
450°	3 %	9 %	5 %	6 %	6 %

Nous avons essayé aussi la chloruration d'oxyde de carbone seul, avec le pentachlorure d'antimoine. Les résultats sont donnés à la page 59.

L'hydrogène du gaz de houille est chloré dans les proportions suivantes :

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl^2	ponce Fe^2Cl^6
150°	6 %	6 %	6 %	7 %	8 %
250°	10 %	13 %	13 %	13 %	15 %
350°	12 %	15 %	15 %	15 %	17 %
450°	13 %	16 %	16 %	19 %	20 %

La chloruration de l'hydrogène est meilleure à la température de 450°.

La chloruration du gaz de houille avec le chlorure titanique est supérieure à la chloruration avec le chlorure stannique.

Les courbes montrent un maximum à 350° pour les hydrocarbures méthaniques et à 450° pour l'hydrogène.

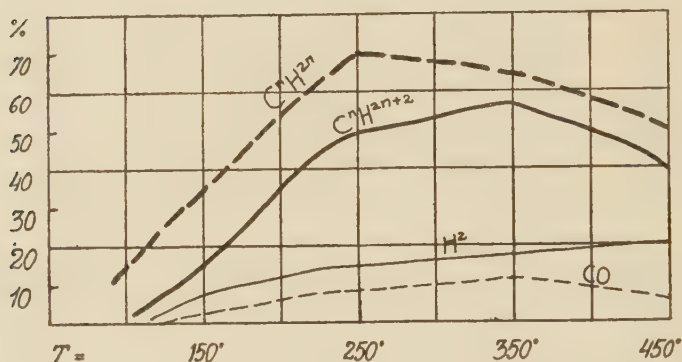


Fig. 8. — Chloruration du gaz de houille avec chlorure titanique en présence de ponce au Fe^2Cl^6 .

d) Résultats:

Chloruration des hydrocarbures méthaniques du gaz de houille.

D'après les analyses de gaz, la chloruration des hydrocarbures méthaniques est au maximum à la température de 350°, en employant le pentachlorure d'antimoine comme agent de chloruration et la ponce au Fe^2Cl^6 comme catalyseur.

Pour déterminer les proportions dans lesquelles se forment les produits de la chloruration du méthane du gaz de houille, il faut soumettre à la réaction une grande quantité de gaz.

Nous avons employé 200 litres de gaz de houille pour chaque agent de chloruration: SbCl^5 , SnCl^4 et TiCl^4 .

Dans ces 200 litres de gaz, il y a eu 32 litres de méthane, 24 litres d'oxyde de carbone, 0,5 litres d'hydrocarbures éthyliques et 90 litres d'hydrogène, qui ont été chlorés en même temps que le méthane, et le reste formé d'azote.

La chloruration de l'oxyde de carbone donne l'oxychlorure de carbone COCl^2 (phosgène), qui constitue lui aussi un très bon catalyseur pour la chloruration du méthane (1).

Nous avons constaté que le méthane seul soumis à la chloruration dans les mêmes conditions et sans CO , ne se transforme en produits de chloruration que dans une proportion de 46 % au lieu de 75 % comme dans le cas de la chloruration en présence de l'oxyde de carbone.

Le produit de réaction est un mélange renfermant en outre des produits de chloruration du méthane, du méthane inattaqué, de l'acide chlorhydrique et parfois un excès de chlore.

Après séparation, nous avons trouvé pour 32 litres de méthane:

Avec le *pentachlorure d'antimoine* comme agent de chloruration et la ponce au Fe^2Cl^6 comme catalyseur:

Chlorure de méthyle.....	0,57 gr.
Chlorure de méthylène.....	7,01 »
Chloroforme	5,03 »
Tétrachlorure de carbone....	2,40 »

Avec le *chlorure stannique* comme agent de chloruration et la ponce au Fe^2Cl^6 comme catalyseur:

Chlorure de méthyle	0,20 gr.
Chlorure de méthylène.....	3,05 »
Chloroforme	1,00 »
Tétrachlorure de carbone....	—

Avec le *chlorure titanique* comme agent de chloruration et la ponce au Fe^2Cl^6 comme catalyseur:

Chlorure de méthyle	0,35 gr.
Chlorure de méthylène	4,68 »
Chloroforme	1,82 »
Tétrachlorure de carbone....	1,03 »

La plus grande quantité obtenue est celle du chlorure de méthylène CH^2Cl^2 .

Dans le cas du pentachlorure d'antimoine, en présence de ponce au Fe^2Cl^6 , le rendement est de 0,57 gr. de chlorure de méthyle pour 32 litres de méthane.

(1) HOCHSTETTER, D. R. P. 292.089.

Un litre de méthane pesant 0,7168 gr. on a dans 32 litres 22,93 gr. de méthane. Comme d'autre part, 51 gr. de chlorure de méthyle correspondent par équivalence à 16 gr. de méthane, les 0,57 gr. de chlorure de méthyle obtenus, ont été produits aux dépens de 0,18 gr. de méthane. Ceci donne un taux de transformation du méthane en chlorure de

$$\text{méthyle égal à } \frac{0,18 \times 100}{22,93} = 0,78 \text{ \%}.$$

En répétant le calcul pour chaque produit séparément, nous avons établi le tableau de la transformation du méthane mis en œuvre par un seul passage, en différents produits de chloruration :

Produits formés	Agent de chloruration		
	SbCl ⁵	SnCl ⁴	TiCl ⁴
Chlorure de méthyle . . .	0,78 %	0,27 %	0,44 %
Chlorure de méthylène . .	5,65 %	2,52 %	3,83 %
Chloroforme	3,40 %	0,60 %	1,05 %
Tétrachlorure de carbone	0,25 %	—	0,44 %

D'après Régnault (1), le chlorure de méthylène se forme lorsqu'on soumet le tétrachlorure de carbone à l'action de l'hydrogène.

La faible quantité de chlorure de méthyle est expliquée d'après les travaux de Sabatier et Mailhe (2) :

« Le chlorure de méthyle, réduit par l'hydrogène en présence du nickel réduit, fournit de l'acide chlorhydrique, du charbon, ainsi que le chlorure de méthylène et le chloroforme, sans aucune formation appréciable d'éthylène ni de méthane. »

La disparition du chlorure de méthyle est donc expliquée par la réduction par l'hydrogène dans cette réaction, en présence des catalyseurs.

Ainsi nous venons de faire une remarque intéressante :

Pour en avoir une grande quantité de chlorure de méthyle, il faut que la réaction se passe en l'absence d'hydrogène; au contraire si on veut avoir une grande quantité de chlorure de méthylène, il faut ajouter de l'hydrogène à la réaction de chloruration. C'est une observation confirmée par nos expériences et qui n'a été jamais spécifiée dans aucun brevet sur la chloruration du méthane.

(1) REGNAULT. Ann. de Chim. et de Phys. LXXI, 377.

(2) SABATIER et MAILHE. Bull. Soc. Chim. **31**, 357 (1904).

Le tableau ci-dessous permet de faire les comparaisons:

Temp.	Chloruration du CH ⁴ avec TiCl ⁴ en présence de l'H	Chloruration du CH ⁴ avec TiCl ⁴ en absence de l'H
350°	CH ³ Cl 4,4 % CH ² Cl ² 59 %	CH ³ Cl 72,0 % CH ² Cl ² 16,0 %

D'autre part, d'après *Malisoff* et *Egloff*, le chloroforme formé est lui aussi transformé en présence de l'acide chlorhydrique en chlorure de méthylène (1).

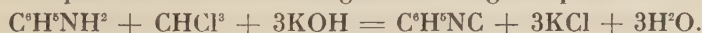
Les autres produits de la chloruration, sont dédoublés en majeure partie vers 300° en présence du fer (plus facile à 260° en présence du nickel) (2), en acide chlorhydrique et charbon.

Nous avons identifié le *chlorure de méthyle* par : P.E. = — 23°; enflammé, il brûle avec une flamme bordée de vert.

Le *chlorure de méthylène*: P.E. = 41, 6°; D_{15°} = 1,337. Le CH²Cl² réagit sur l'ammoniac en présence de l'alcool méthylique, pour donner l'hexaméthylène-tétramine (3), (CH²)₆N₄.

Le *chloroforme*: P.E. = 61°. D_{17°} = 1,496. Insoluble dans l'eau.

Chauffé avec de l'aniline et une solution de potasse caustique on obtient la phenylcarbylamine qui possède une odeur particulièrement désagréable d'oignon pourri:



Le *tétrachlorure de carbone*: P.E. = 78°. D_{20°} = 1,594. Insoluble dans l'eau. L'acide iodhydrique le transforme à 130° en iodoforme.

Chloruration des hydrocarbures éthyléniques du gaz de houille.

La quantité des hydrocarbures éthyléniques étant trop petite, nous ne nous sommes pas occupé spécialement d'obtenir les produits de chloruration; d'ailleurs la chloruration des hydrocarbures éthyléniques se produit avec beaucoup de facilité et a été essayée par des nombreux expérimentateurs (4).

(1) MALISOFF et EGLOFF. The Journ. of Phys. Chem. **22**, 529 (1918).

(2) SABATIER et MAILHE. C. R. **141**, 238 (1905).

(3) HOELAND. Lieb. Ann. Chem. **240**, 231 (1887).

(4) BERL et BITTER. Deut. Chem. Ges. **57**, 95 (1924).

MANN, POPE et VERNON. Cem. Soc. **119**, 634 (1921).

CLARKE, MYRES et ACREE, Journ. Phys. Chem. **20**, 286 (1916).

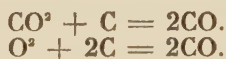
Chloruration de l'oxyde de carbone du gaz de houille.

Le phosgène se forme avec beaucoup de facilité par la chloruration directe de l'oxyde de carbone du gaz de houille avec le même système de catalyse que celui que nous avons employé pour le méthane.

Ainsi on peut envisager la fabrication du phosgène à partir du gaz d'éclairage ou des autres gaz riches en oxyde de carbone.

En Amérique et en Angleterre, on a surtout employé le gaz de gazogène à 30 % de CO, avec un peu de d'anhydride carbonique qu'il faut enlever.

On peut utiliser l'anhydride carbonique si on mélange le gaz avec de l'oxygène, en présence de charbon; les réactions sont:



Le gaz de houille se prête très bien à la fabrication du phosgène (en même temps que pour les dérivés chlorés du méthane). La transformation d'oxyde de carbone CO en phosgène est d'environ 38 %, quand l'oxyde de carbone est assez pur.

Le phosgène COCl_2 , peut être facilement identifié et calculé.

D'après Berthelot (1), on traite une centaine de cm^3 , du mélange gazeux par une ou deux gouttes d'alcool absolu qui transforme immédiatement l'oxychlorure en chlorocarbonate d'éthyle.

On peut aussi le faire passer dans un barboteur avec une solution concentrée d'aniline. La réaction qui se produit dans ces conditions est la suivante:



1 mg. de *diphénylurée* correspond à 0,45 mg. de phosgène (2).

(1) BERTHELOT, Bull. Soc. Chim. France. **13**, 15.

(2) M. et L. JAQUE. Chimie Industr. **19**, I (1928).

La chloruration de l'oxyde de carbone en présence de méthane, est faite seulement dans la proportion de 16 %, parce qu'une bonne quantité du phosgène déjà formé, agit sur le méthane, en le chlorurant. Nous avons essayé les deux chlorurations de l'oxyde de carbone: en présence ou en l'absence de méthane, avec du pentachlorure d'antimoine SbCl_5 comme agent de chloruration, à différentes températures. La ponce avec CuCl_2 a été choisie comme catalyseur.

Nous avons préparé l'oxyde de carbone CO , en chauffant dans un ballon de verre, de l'acide formique $\text{H} \cdot \text{COOH}$ avec de l'acide sulfurique SO_3H^2 ; on obtient de l'oxyde de carbone et de l'eau:



Ensuite, nous avons mélangé dans un gazomètre des quantités égales d'oxyde de carbone et du gaz méthane de Roumanie. Ainsi nous avons obtenu un gaz d'une composition suivante:

CO^2	2,0 %
O^2	1,2 %
CO	35,0 %
H^2	8,5 %
CH^4	41,3 %
N^2	12,0 %

Soumis à la chloruration de manière connue, nous avons obtenu les résultats suivants en présence de *ponce au FeCl₃* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO^2	2.0	3.2	5.1	8.4	8.9
O^2	1.2	1.6	2.2	3.6	4.1
CO	35.0	34.3	31.2	25.7	29.4
H^2	8.5	8.2	8.2	7.9	7.6
CH^4	41.3	22.4	17.4	15.7	21.5
N^2	12.0	30.3	35.9	37.7	28.5

L'oxyde de carbone est chloré de: 2 % à 150°; 11 % à 250°; 18 % à 350°; 16 % à 450°.

Le méthane est chloré de: 46 % à 150°; 58 % à 250°; 62 % à 350°; 48 % à 450°.

Ensuite, nous avons chloré dans les mêmes conditions le gaz naturel seul (méthane 95 %) d'un côté, et l'oxyde de carbone seul de l'autre côté.

Les résultats de ces deux chlorurations sont:

chloruration du méthane seul:		chloruration de l'oxyde de carbone seul:	
150°.....	40 %	150°.....	25 %
250°.....	42 %	250°.....	35 %
350°.....	46 %	350°.....	38 %
450°.....	38,5 %	450°.....	36 %

Nous avons observé que la chloruration du méthane seul est plus faible que la chloruration du méthane mélangé à l'oxyde de carbone. Durant nos travaux, *Hochstetter* (1), a publié un mode de chloruration du méthane avec du phosphogène, donnant le chlorure de méthyle comme produit exclusif.

Il est représenté par l'équation:



Elle se produit déjà à 300°, le plus facilement en présence des catalyseurs usuellement utilisés dans la chloruration (chlorure cuivrique, etc.), mais aussi en présence de catalyseurs agissant par leur surface tels que le charbon de bois.

Le tableau ci-dessous permet de faire les comparaisons entre la chloruration de l'oxyde de carbone seul ou mélangé avec du méthane et la chloruration du méthane du gaz de houille et du méthane du gaz naturel:

		150°	250°	350°	450°
ensemble	{ CO....	2,0 %	11,0 %	18,0 %	16,0 %
	{ CH ₄ ...	46,0 %	58,0 %	62,0 %	48,0 %
dans le gaz de houille	CH ₄ ...	30,0 %	45,0 %	65,0 %	35,0 %
	CO seul	25,0 %	35,0 %	38,0 %	36,0 %
	CH ₄ seul	40,0 %	42,0 %	46,0 %	38,5 %

c'est-à-dire que la chloruration de l'oxyde de carbone est meilleure quand le gaz est pur. Pour le méthane, la condition d'une bonne chloruration est d'avoir dans ce gaz une quantité d'oxyde de carbone. Les courbes montrent la chloruration de l'oxyde de carbone et du méthane, mélangés ou non entre eux.

(1) HOCHSTETTER. D. R. P. 292.089.

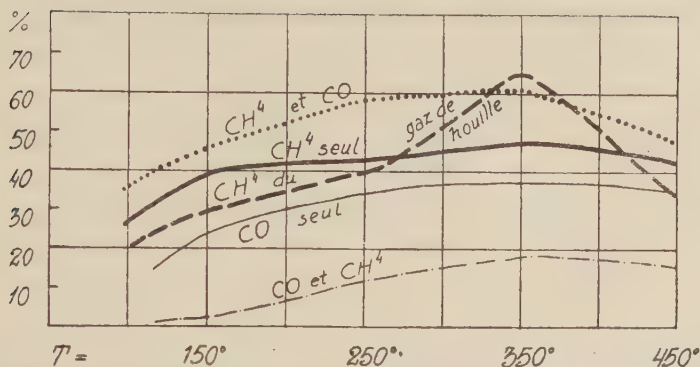


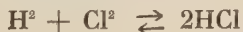
Fig. 9. — Comparaison entre la chloruration du méthane et de l'oxyde de carbone, avec pentachlorure d'antimoine, en présence de ponce au CuCl^2 .

Le maximum de la chloruration est représenté par la courbe du méthane du gaz de houille.

Chloruration de l'hydrogène du gaz de houille.

On a envisagé déjà pendant la guerre, la fabrication synthétique de l'acide chlorhydrique lorsque l'arrêt presque complet de la fabrication de la verrerie réduisit la demande de sulfate de sodium, dont l'acide chlorhydrique peut être considéré comme un produit secondaire (1). On y entrevoyait un débouché du chlore et de l'hydrogène préparés en grande quantité lors de l'obtention électrolytique des alcalis, et une occasion de ménager l'acide sulfurique détourné vers la préparation des explosifs.

Actuellement le problème ne présente peut-être plus le même intérêt, et l'on ne peut guère citer qu'une usine suisse, une usine allemande et deux usines françaises des environs de Paris qui préparent de cette façon l'acide chlorhydrique chimiquement pur. La réaction sur le chlore donne lieu à la réaction équilibrée:



qui dégage 44.000 calories à la température ordinaire dans le sens favorable à la formation d'acide.

(1) PASCAL, Synthèse et catalyses industrielles (1927).

Si l'on admet pour chaleur moléculaire les valeurs:

$$\text{Cl}^2: c_1 = 7,7 + 0,001 \text{ t}$$

$$\text{H}^2: c_1 = 6,6 + 0,001 \text{ t}$$

$$(\text{HCl})^2: c_2 = 6,6 + 0,001 \text{ t}$$

la chaleur de la formation à la température t est égale à

$$K_t = K (c_1 + c'_1 - 2c_2) t$$

K étant la chaleur de formation à 0° ; on a donc:

$$K_t = K + 1,1 \text{ t}$$

et sensiblement

$$K_t = 44000 + 1,1 \text{ t}$$

pour deux molécules grammes d'acide chlorhydrique.

Mais la vitesse de réaction du chlore et de l'hydrogène, indépendamment des influences photochimiques, est sous la dépendance de la température; elle est également affectée par la présence de catalyseurs.

C'est ainsi que la dessiccation absolue des deux gaz ralentit leur combinaison, qui progresse lentement à la lumière et qui n'est active que vers 450° (1).

Par contre des traces d'humidité catalysent la combinaison au point de la rendre explosive; à l'obscurité elle se produit brusquement à 270° . Un échauffement local, une compression locale aboutissent à la transformation explosive de tout le mélange gazeux.

Les corps poreux, comme on sait, tels que la mousse de platine, le charbon de bois ont le même effet accélérateur.

D'après *Neumann*, les solutions de chlorures d'aluminium, magnésium et zinc donnent la meilleure catalyse. Nous avons constaté que les chlorures de fer et de cuivre donnent aussi de très bons résultats.

Nous avons observé que la réaction de la chloruration de l'hydrogène, croît avec la température et la durée de contact.

Voici les résultats de la chloruration d'hydrogène pur, avec le pentachlorure d'antimoine en présence de la ponce cuivrée:

Temp.	Chloré
200°	14,0 %
300°	26,0 %
400°	31,5 %
450°	44,5 %

Si on cherche à augmenter la température il y a des explosions dans le tube à réactions.

(1) PASCAL, Synt. et Cat. industrielles (1925).

Le tableau ci-dessous montre la chloruration de l'hydrogène du gaz de houille, dans les mêmes conditions que plus haut :

Temp.	Chloré
150°.....	9 %
250°.....	16 %
350°.....	20 %
450°.....	20 %

Les courbes nous montrent la différence de ces deux chlorurations :

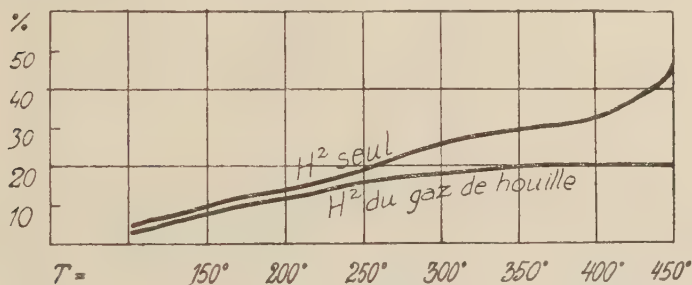


Fig. 10. — Chloruration de l'hydrogène avec le pentachlorure d'antimoine, en présence de ponce cuivrée.

On conclut que la chloruration d'hydrogène est double quand le gaz est pur, ce qui n'empêche pas d'obtenir un assez bon rendement en acide chlorhydrique par la chloruration du gaz de houille, en dehors des autres produits de la chloruration du méthane et de l'oxyde de carbone.

IV. — CHLORURATION D'UN GAZ DE PETROLE

Nous avons fait passer un gaz-oil de Roumanie

$$(D_{15^{\circ}} = 0,894)$$

sur du coke léger à une température de 550° environ. Le dégagement du gaz a été assez régulier.

Nous avons recueilli le gaz dans un gazomètre.

L'analyse a donné les résultats suivants:

CO^2	4,0 %
C^nH^{2n}	38,0 %
O^2	0,8 %
CO	4,7 %
H^2	17,0 %
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$..	31,7 %
N^2	3,8 %

c'est-à-dire un gaz fort riche en hydrocarbures éthyléniques.

Pour l'enlèvement de ces hydrocarbures, nous avons fait passer le gaz de pétrole sur le nickel réduit à une température moyenne de 450° , presque la totalité des hydrocarbures éthyléniques est transformée en hydrocarbures méthaniques. Le reste des hydrocarbures éthyléniques a été absorbé par du brôme. Le gaz obtenu ainsi, mis dans un gazomètre, avait la composition suivante:

CO^2	4,0 %
O^2	1,0 %
CO	1,6 %
H^2	4,2 %
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$..	60,2 %
N^2	29,0 %

c'est-à-dire un gaz fort riche en hydrocarbures méthaniques.

a) Action du pentachlorure d'antimoine SbCl^5 .

Suivant le rapport entre le méthane et le pentachlorure d'antimoine, le processus de la chloruration peut être mené dans la direction désirée. Il ne comporte pas de danger d'explosion. L'opération est exécutée de la manière suivante:

On introduit dans le tube à réactions rempli de pierre ponce, du chlorure d'antimoine en quantités déterminées. En même temps on fait arriver du gaz. Le gaz et le pentachlorure d'antimoine peuvent être dirigés dans le même sens à travers le tube réactionnel.

Le pentachlorure d'antimoine se convertit, après avoir cédé du chlore, en trichlorure d'antimoine qui est condensé, chloré en pentachlorure et ramené dans le cycle.

L'arrivée du gaz est réglée par un gazomètre; le pentachlorure d'antimoine est débité par un capillaire.

1° En présence de la *ponce simple* comme catalyseur, à diverses températures, le gaz de pétrole est chloré dans les proportions suivantes:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.8	5.0	5.6	5.2
O ²	1.0	2.2	3.1	4.6	8.1
CO.....	1.6	1.2	1.2	1.1	0.8
H ²	4.2	4.0	3.7	3.5	3.3
C ⁿ H ^{2m+2} .	60.2	54.9	36.0	33.4	49.1
N ²	29.0	32.9	51.0	51.8	33.5

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 28,5 % à 150°; 42 % à 250°; 44 % à 350°; 36 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 5 % à 150°; 12 % à 250°; 18 % à 350°; 36 % à 450°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	5.0	4.8	4.6	3.2
O ²	1.0	2.0	3.4	1.8	2.0
CO.....	1.6	1.5	1.3	3.5	1.4
H ²	4.2	4.0	3.7	3.4	3.0
C ⁿ H ^{2m+2} .	60.2	37.4	36.0	22.2	39.2
N ²	29.0	50.1	48.7	66.5	51.2

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 38 % à 150°; 39 % à 250°; 46 % à 35°; 35 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 5 % à 150°; 12 % à 250°; 20 % à 350°; 30 % à 450°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	3.5	2.6	5.0	5.4
O ²	1.0	2.3	4.7	1.9	2.1
CO.....	1.6	1.6	1.1	1.5	1.0
H ²	4.2	4.0	3.6	3.4	3.0
C ⁿ H ^{2m+2} .	60.2	35.0	22.2	30.5	37.4
N ²	29.0	53.6	65.8	57.7	51.1

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 42 % à 150°; 46 % à 250°; 49,5 % à 350°; 38 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 5 % à 150°; 15 % à 250°; 24 % à 350°; 30 % à 450°.

4° En présence de *ponce au CuCl* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la cata- lyse %	150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	2.2	2.6	2.8	5.0
O ²	1.0	1.8	2.6	2.8	4.1
CO.....	1.6	1.4	1.3	1.0	0.9
H ²	4.2	4.0	3.6	3.2	2.8
C ⁿ H ²ⁿ⁺² .	60.2	22.2	31.4	28.9	33.2
N ²	29.0	72.0	68.4	61.3	54.0

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 46 % à 150°; 48 % à 250°; 52 % à 350°; 45 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 5 % à 150°; 15 % à 250°; 24 % à 350°; 35 % à 450°.

5° En présence de *ponce au Fe²Cl* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la cata- lyse %	150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	3.1	3.8	4.1	4.4
O ²	1.0	2.0	2.4	2.8	3.0
CO.....	1.6	1.5	1.2	1.1	1.0
H ²	4.2	4.0	3.6	3.4	2.8
C ⁿ H ²ⁿ⁺² .	60.2	13.4	27.1	25.3	28.3
N ²	29.0	58.0	61.9	62.4	60.5

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 48 % à 150°; 55 % à 250°; 58 % à 350°; 53 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 5 % à 150°; 15 % à 250°; 20 % à 350°; 35 % à 450°.

En résumé, en nous servant du pentachlorure d'antimoine SbCl⁵, comme agent de chloruration, et de différents catalyseurs à diverses températures, les hydrocarbures méthaniques du gaz de pétrole sont chlorés dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ² Cl ³
150°	28, 5 %	38 %	42 %	46 %	48 %
250°	42 %	39 %	46 %	48 %	55 %
350°	44 %	46 %	49,5 %	52 %	58 %
450°	36,5 %	35 %	38 %	45 %	53 %

La réaction passe par un maximum à 350°.

En même temps que les hydrocarbures méthaniques, l'hydrogène également s'est chloré.

La tableau ci-dessous montre la chloruration de l'hydrogène du gaz de pétrole, celle-ci étant faite dans les mêmes conditions et en présence des hydrocarbures méthaniques:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl^2	ponce Fe^3Cl^6
150°	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
250°	12 %	12 %	15 %	15 %	15 %
350°	18 %	20 %	20 %	24 %	20 %
450°	22 %	30 %	30 %	35 %	35 %

En faisant la comparaison entre la chloruration des hydrocarbures méthaniques d'un gaz de pétrole et celle des hydrocarbures méthaniques du gaz de houille, on constate que dans le deuxième cas, la chloruration est meilleure: 58 % pour le gaz de pétrole et 75 % pour le gaz de houille. La différence est due à la présence d'une assez grande quantité d'oxyde de carbone dans le gaz de houille (12 %) qui étant chloré en phosgène COCl^2 , réagit sur le méthane, en le chlorurant à son tour:



b) Action du chlorure stannique SnCl^4 .

Nous avons obtenu avec les différents catalyseurs, à diverses températures, les résultats consignés dans les tableaux suivants:

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO^2	4.0	1.8	2.4	2.2	3.9
O^3	1.0	1.8	2.4	3.2	3.6
CO	1.6	1.5	1.3	1.0	0.8
H^3	4.2	4.1	3.8	3.6	3.4
$\text{C}^n\text{H}^{2n} + ^2$.	60.2	52.7	40.4	38.6	45.5
N^3	29.0	38.1	49.7	51.4	42.8

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 12,5 % à 150°; 33 % à 250°; 36 % à 350°; 25 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 4 % à 150°; 10 % à 250°; 15 % à 350°; 20 % à 450°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	2.5	3.7	6.4	5.0
O ²	1.0	4.4	4.0	1.8	1.2
CO.....	1.6	1.6	1.4	1.5	1.2
H ²	4.2	4.1	3.6	3.5	3.0
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ..	60.2	51.5	42.2	39.2	44.6
N ²	29.0	35.9	45.1	47.6	44.0

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 14,5 % à 150°; 30 % à 250°; 35 % à 350°; 26 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 4 % à 150°; 15 % à 250°; 18 % à 350°; 26 % à 450°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.2	4.4	4.8	5.3
O ²	1.0	2.9	4.5	2.4	2.7
CO.....	1.6	1.1	1.0	1.4	1.3
H ²	4.2	4.1	3.7	3.5	3.0
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ..	60.2	51.8	44.3	37.4	43.4
N ²	29.0	35.9	42.1	50.6	44.3

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 14 % à 150°; 26,5 % à 250°; 38 % à 350°; 28 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 4 % à 150°; 14 % à 250°; 18 % à 350°; 30 % à 450°.

4° En présence de *ponce au CuCl^{II}* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.4	5.1	5.8	6.2
O ²	1.0	2.8	2.7	2.9	3.1
CO.....	1.6	1.2	0.9	0.9	0.8
H ²	4.2	4.0	3.6	3.3	3.0
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ..	60.2	51.2	41.0	41.0	45.2
N ²	29.0	38.4	46.7	46.1	41.7

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 15 % à 150°; 32 % à 250°; 32 % à 350°; 25 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 5 % à 150°; 15 % à 250°; 22 % à 350°; 30 % à 450°.

5° En présence de *ponce au FeCl* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.3	4.8	4.6	2.1
O ²	1.0	2.2	2.5	3.0	3.2
CO.....	1.6	1.4	1.3	0.9	0.9
H ²	4.2	2.1	3.7	3.4	2.8
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ..	60.2	49.1	39.2	37.4	45.8
N ²	29.0	40.9	49.5	50.7	45.2

Les *hydrocarbures méthaniques* sont chlorés de: 18,5 % à 150°; 35 % à 250°; 38 % à 350°; 24 % à 450°.

L'*hydrogène* est chloré de: 5 % à 150°; 14 % à 250°; 20 % à 350°; 35 % à 450°.

En résumé, en nous servant du chlorure stannique SnCl⁴, comme agent de chloruration, et de différents catalyseurs à diverses températures, les hydrocarbures méthaniques du gaz de pétrole, sont chlorés dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ² Cl ³
150°	12,5 %	14,5 %	14 %	15 %	18,5 %
250°	33 %	30 %	26,5 %	32 %	35 %
350°	36 %	35 %	38 %	32 %	38 %
450°	25 %	26 %	28 %	25 %	24 %

Le SnCl⁴ se montre ici comme étant un bon chlorurant, quoique un peu inférieur au SbCl⁵, et la quantité transformée passe par un maximum à 350°.

En même temps que la chloruration des hydrocarbures méthaniques, celle de l'hydrogène a eu également lieu.

Le tableau ci-dessous montre la chloruration de l'hydrogène du gaz de pétrole, la chloruration étant faite dans les mêmes conditions et en présence des hydrocarbures méthaniques::

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ² Cl ³
150°	4 %	4 %	4 %	5 %	5 %
250°	10 %	15 %	14 %	15 %	14 %
350°	15 %	18 %	18 %	22 %	20 %
450°	20 %	30 %	30 %	30 %	35 %

Ces résultats sont à peu près identiques à ceux qui ont été fournis par SbCl⁵.

Il en résulte que, quel que soit le catalyseur employé, le chlorure stannique est un chlorurant inférieur au chlorure d'antimoine et que dans les meilleures conditions les rendements en dérivés chlorés des hydrocarbures méthaniques atteignent la moitié de ceux que l'on obtient avec le pentachlorure d'antimoine.

c) *Action du chlorure titanique $TiCl^4$.*

Nous avons obtenu avec différents catalyseurs, à diverses températures, les résultats consignés dans les tableaux suivants:

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.1	5.1	6.2	6.3
O ²	1.0	2.2	2.5	2.8	2.9
CO.....	1.6	1.1	1.3	1.4	1.0
H ²	4.2	4.1	3.8	3.6	3.4
C ² H ^{2m+2} .	60.2	43.4	38.3	36.2	38.6
N ²	29.0	45.1	49.0	49.8	47.8

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 28 % à 150°; 36,5 % à 250°; 40 % à 350°; 30 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 4 % à 150°; 10 % à 250°; 15 % à 350°; 20 % à 450°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.2	5.0	6.6	6.4
O ²	1.0	2.2	2.5	2.8	3.0
CO.....	1.6	1.5	1.4	1.2	1.1
H ²	4.2	2.1	3.7	3.5	3.0
C ² H ^{2m+2} .	60.2	41.0	39.2	36.2	41.0
N ²	29.0	49.0	48.2	49.7	45.5

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 32 % à 150°; 35 % à 250°; 40 % à 350°; 32 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 5 % à 150°; 14 % à 250°; 18 % à 350°; 30 % à 450°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.2	4.5	4.2	6.1
O ²	1.0	1.8	2.9	1.8	3.9
CO.....	1.6	1.5	1.4	1.5	1.1
H ²	4.2	2.1	3.8	3.0	3.0
C ⁿ H ^{2m+2} .	60.2	37.3	36.5	37.3	38.6
N ²	29.0	53.1	50.9	54.2	47.3

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 38 % à 150°; 39,5 % à 250°; 38 % à 350°; 36 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 5 % à 150°; 10 % à 250°; 30 % à 350°; 30 % à 450°.

4° En présence de *ponce au CuCl* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.8	5.3	5.7	6.0
O ²	1.0	2.7	2.8	3.1	3.3
CO.....	1.6	1.3	1.1	0.9	0.7
H ²	4.2	2.1	3.7	3.2	3.0
C ⁿ H ^{2m+2} .	60.2	32.6	32.0	30.8	35.0
N ²	29.0	56.5	55.1	56.3	52.0

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 46 % à 150°; 47 % à 250°; 49 % à 350°; 42 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 5 % à 150°; 14 % à 250°; 25 % à 350°; 30 % à 450°.

5° En présence de *ponce au Fe'Cl* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	4.5	4.4	4.9	5.3
O ²	1.0	1.9	2.8	4.4	4.7
CO.....	1.6	1.4	1.2	0.9	0.8
H ²	4.2	2.1	3.6	3.4	2.9
C ⁿ H ^{2m+2} .	60.2	36.8	30.1	29.5	37.1
N ²	29.0	53.3	57.0	56.8	49.2

Les hydrocarbures méthaniques sont chlorés de: 39 % à 150°; 50 % à 250°; 51 % à 350°; 38,5 % à 450°.

L'hydrogène est chloré de: 5 % à 150°; 15 % à 250°; 20 % à 350°; 32 % à 450°.

En résumé, en nous servant du chlorure titanique TiCl_4 comme agent de chloruration, et de différents catalyseurs à diverses températures, les hydrocarbures méthaniques du gaz de pétrole, sont chlorés dans les proportions suivantes :

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl_2	ponce Fe^2Cl^6
150°	28 %	32 %	38 %	46 %	39 %
250°	36,5 %	35 %	39,5 %	47 %	50 %
350°	40 %	40 %	44 %	49 %	51 %
450°	36 %	32 %	36 %	42 %	38,5 %

Comme dans tous les cas précédents, le chlorure titanique est voisin du pentachlorure d'antimoine au point de vue de son pouvoir chlorurant. La quantité d'hydrocarbures transformés dans un seul passage, passe encore par un maximum à 350°

En même temps que la chloruration des hydrocarbures méthaniques, celle de l'hydrogène a eu également lieu.

Le tableau ci-dessous montre la chloruration d'hydrogène du gaz de pétrole, la chloruration étant faite dans les mêmes conditions et en présence des hydrocarbures méthaniques :

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl_2	ponce Fe^2Cl^6
150°	4 %	5 %	5 %	5 %	5 %
250°	10 %	14 %	10 %	14 %	15 %
350°	15 %	18 %	18 %	25 %	20 %
450°	20 %	30 %	30 %	30 %	32 %

Le chlorure titanique est un chlorurant voisin du pentachlorure d'antimoine, à la température de 350° et en présence des catalyseurs ponce au CuCl_2 et ponce au Fe^2Cl^6 . Dans ces deux cas, les rendements en dérivés chlorés sont à peu près identiques: 52 % et 49 % (CuCl_2), et 58 % et 51 % (Fe^2Cl^6). Aux températures moins élevées, l'activité chlorurante du chlorure de titane est bien moindre que celle du pentachlorure d'antimoine, quelque soit le catalyseur employé.

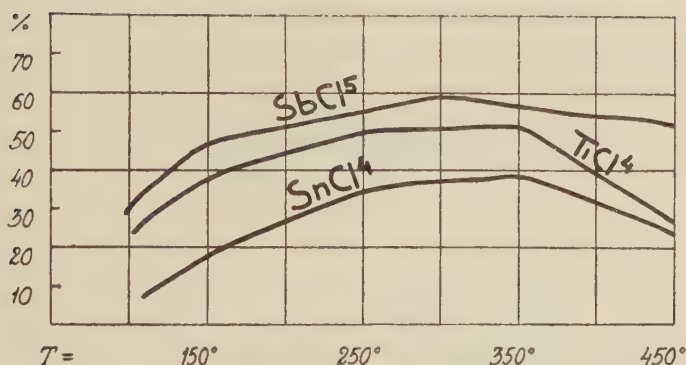


Fig. 11. — Chloruration des hydrocarbures méthaniques du gaz de pétrole, avec SbCl_5 , SnCl_4 et TiCl_4 , en présence de ponce au $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^6$.

Les hydrocarbures méthaniques d'un gaz de pétrole sont chlorés au maximum par du pentachlorure d'antimoine SbCl_5 , en présence de ponce au $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^6$, à une température de 350° .

En comparant cette chloruration avec celles du gaz naturel et du gaz de houille, on voit que la présence de l'oxyde de carbone est nécessaire pour une meilleure chloruration des hydrocarbures méthaniques. L'oxyde de carbone est transformé en phosgène COCl_2 , qui réagit sur les hydrocarbures méthaniques.

DEUXIEME PARTIE

BROMURATION DES GAZ RICHES EN HYDROCARBURES METHANIKES

Peu d'auteurs se sont occupés de la bromuration des hydrocarbures méthaniques. Nous connaissons les travaux de *Guerin* (1) et de *Byden* (2) qui ont essayé la bromuration à l'aide d'un courant de brôme.

Nous avons essayé également la bromuration du méthane du gaz naturel, de l'éthane du méthane du gaz de houille et du méthane d'un gaz de pétrole.

Les catalyses ont été effectuées de la même façon que pour la chloruration, et nous avons observé cette fois que la ponce au Fe^2Br^6 et la ponce au CuBr^2 constituaient les meilleurs catalyseurs.

L'agent de bromuration est le brôme même, amené par un capillaire d'après la méthode générale employée en catalyse.

La meilleure température pour la bromuration du méthane est voisine de 350° . Les produits de la bromuration ont été recueillis dans un récipient à basse température, puis séparés.

La bromuration de l'oxyde de carbone du gaz de houille n'a plus la même importance que la chloruration. L'action de l'oxybromure de carbone COBr^2 , sur le méthane, n'a pas été observée. Pour cette raison, la bromuration du méthane du gaz de houille n'est pas supérieure à celle du méthane du gaz naturel, comme dans le cas de la chloruration.

(1) Journ. Pharm. Chim. **29**, 54 (1909).

(2) Journ. Prakt. Chem. **83**, 421 (1911).

I. — BROMURATION DU GAZ NATUREL

Nous avons obtenu avec les différents catalyseurs, à diverses températures, les résultats consignés dans les tableaux suivants:

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	83.2	75.0	71.8	76.0
CO ²	2.4	5.5	10.0	8.8	8.2
O ²	1.1	3.3	11.0	9.2	8.1
N ²	1.5	8.0	4.0	10.2	7.7

Le méthane est bromé de: 12,5 % à 150°; 22 % à 250°; 24,5 % à 350°; 20 % à 450°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	70.3	65.1	56.0	60.0
CO ²	2.4	12.4	12.6	19.5	13.7
O ²	1.1	7.4	7.2	11.2	8.1
N ²	1.5	10.9	15.1	13.3	18.2

Le méthane est bromé de: 26 % à 150°; 31,5 % à 250°; 42 % à 350°; 37 % à 450°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	85.0	77.3	69.0	75.0
CO ²	2.4	3.9	8.0	8.6	10.7
O ²	1.1	3.2	8.6	7.5	6.5
N ²	1.5	7.9	6.1	14.9	8.8

Le méthane est bromé de: 11 % à 150°; 19 % à 250°; 28 % à 350°; 22 % à 450°.

4° En présence de *ponce au CuBr'* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	72.2	66.5	54.0	62.0
CO ²	2.4	8.5	9.0	12.0	12.2
O ²	1.1	8.7	5.2	11.7	8.1
N ²	1.5	10.6	19.3	22.3	17.7

Le méthane est bromé de: 24 % à 150°; 30 % à 250°; 44 % à 350°; 35 % à 450°.

5° En présence de *ponce au Fe³Br⁴* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CH ⁴	95.0	69.0	63.5	48.5	56.0
CO ²	2.4	8.5	8.6	20.0	12.0
O ²	1.1	11.1	10.3	12.1	8.8
N ²	1.5	11.4	17.6	19.4	23.2

Le méthane est bromé de: 28 % à 150°; 33 % à 250°; 49 % à 350°; 41 % à 450°.

En résumé, en nous servant du brôme comme agent de bromuration et des différents catalyseurs à diverses températures, le méthane du gaz naturel est bromé dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuCl ²	ponce Fe ³ Cl ⁴
150°	12,5 %	26 %	11 %	24 %	28 %
250°	22 %	31,5 %	19 %	30 %	33 %
350°	24,5 %	42 %	28 %	44 %	49 %
450°	20 %	37 %	22 %	35 %	41 %

La bromuration passe par un maximum à 350°. Il n'y a donc pas intérêt à faire l'opération à plus haute température.

La bromuration du méthane du gaz naturel est meilleure que la bromuration du méthane du gaz de houille. La transformation du méthane en produits de bromuration est de 49 %, et en dehors de la formation de bromure de méthyle CH³Br et bromure de méthylène CH²Br², il y a eu aussi un petit dépôt de bromoforme CHBr³, qui a été facilement identifié par sa solidification à — 9°.

Résultats :

Pour constater la formation des produits de bromuration, à partir du méthane, nous avons fait passer 40 litres de gaz naturel de Roumanie, à une vitesse de 5 litres à l'heure dans le tube à réactions, maintenu à une température de 350°, la bromuration étant effectuée en présence de ponce au Fe³Br⁴.

Après séparations, nous avons trouvé:

Produits obtenus	gr.	%
Bromure de méthyle	9,57	63,8
Bromure de méthylène	3,90	26,0
Bromoforme	2,03	10,2
Tetrabromure de carbone	—	—

Nous enregistrons les mêmes observations que pour les dérivés chlorés: la bromuration des hydrocarbures méthaniques, en présence d'hydrogène, fournit une grande quantité de bromure de méthylène CH_2Br_2 ; la réaction en l'absence d'hydrogène conduit à la formation d'une grande quantité de bromure de méthyle CH_3Br . Donc, par la bromuration du gaz naturel, on doit obtenir un bon rendement en bromure de méthyle.

Le tableau ci-dessous, permet de faire les comparaisons:

Produits obtenus	Bromuration en présence de l'hydrogène	Bromuration en absence de l'hydrogène
Bromure de méthyle	rien	63,8 %
Bromure de méthylène	32,0 %	26,0 %
Pour une bromuration du gaz de	33 %	49 %

II. — BROMURATION DE L'ETHANE

Nous avons préparé l'éthane de la même manière que celle décrite à la page 29. Ensuite, nous avons essayé la bromuration de ce gaz, d'abord sans catalyseur et ensuite par la catalyse. Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants:

1° *Sans catalyseur*, à diverses températures:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.0	7.1	7.3
O ²	4.5	4.8	4.6	4.9
H ²	12.0	11.9	11.9	11.7
C ² H ⁶	52.0	51.5	51.5	50.5
N ²	25.5	24.6	24.9	25.6

L'éthane est bromé de: 1 % à 150°; 1 % à 250° et 3 % à 300°.

2° En présence de *ponce simple* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.3	7.9	8.5
O ²	4.5	4.9	5.3	5.8
H ²	12.0	11.7	10.1	10.7
C ² H ⁶	52.0	50.5	50.0	47.9
N ²	25.5	25.6	26.7	17.1

L'éthane est bromé de: 3 % à 150°; 4 % à 250° et 5 % à 300°.

3° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata- lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.3	7.8	8.8
O ²	4.5	4.8	5.0	5.0
H ²	12.0	11.8	10.5	8.6
C ² H ⁶	52.0	48.9	47.4	46.3
N ²	25.5	27.2	29.3	31.3

L'éthane est bromé de: 6 % à 150°; 9 % à 250°; 11 % à 300°.

4° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata-lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.5	7.9	9.0
O ³	4.5	4.0	4.2	5.2
H ²	12.0	11.7	11.1	9.8
C ² H ⁶	52.0	49.4	47.4	46.8
N ²	25.5	27.4	29.4	29.2

L'éthane est bromé de: 5 % à 150°; 9 % à 250°; 10 % à 300°.

5° En présence de *ponce au CuBr^s* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata-lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	8.7	8.2	8.4
O ³	4.5	4.6	4.7	5.6
H ²	12.0	12.9	10.1	8.3
C ² H ⁶	52.0	48.9	46.8	45.8
N ²	25.5	24.9	30.2	31.9

L'éthane est bromé de: 6 % à 150°; 10 % à 250°; 12 % à 300°.

6° En présence de *ponce au Fe^sBr^s* comme catalyseur:

le gaz	avant	après la catalyse %		
	la cata-lyse %	150°	250°	300°
CO ²	7.0	7.8	8.1	8.6
O ³	4.5	4.7	4.9	5.9
H ²	12.0	10.7	10.0	8.1
C ² H ⁶	52.0	47.9	46.3	44.8
N ²	25.5	28.9	30.7	32.6

L'éthane est bromé de: 8 % à 150°; 11 % à 250°; 14 % à 300°.

En résumé, en nous servant du brôme comme agent de bromuration, et des différents catalyseurs à diverses températures, *l'éthane* est bromé dans les proportions suivantes:

Temp.	sans catalyseur %	ponce simple %	ponce cuivrée %	ponce ferrique %	ponce CuBr ^s %	ponce Fe ^s Br ^s %
300°	3	5	11	10	12	14
250°	1	4	9	9	10	11
150°	1	3	6	5	6	8

La bromuration sans catalyseur est très faible.

C'est la ponce au Fe^sBr^s qui paraît se comporter le mieux comme catalyseur pour la bromuration de *l'éthane*.

Résultats:

Pour obtenir les produits de la bromuration de l'éthane, nous avons fait passer 20 litres de C^2H^6 à une vitesse de 5 litres par heure dans le tube à réactions, maintenu à une température de 300° . La bromuration a été exécutée avec du brome comme agent de bromuration en présence de ponce au Fe^oBr^o comme catalyseur.

Nous n'avons rien obtenu comme bromure d'éthyle C^2H^5Br , mais 4,0 gr. de bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$.

D'après *Sabatier* et *Mailhe* (1), l'explication est la suivante:

« Les bromures anhydres issus du métaux bivalents, agissent sur les dérivés bromés forméniques primaires (bromure d'éthyle), qui sont scindés en carbures éthyléniques et acide bromhydrique HBr .

L'action nette à 300° est rapide à 320° ; mais la tendance à la recombinaison de l'hydracide avec le carbure éthylénique est plus grande ici que pour l'acide chlorhydrique, et cet effet réduit le rendement en carbure. »

Nous avons identifié le *bromure d'éthylène* par:

P.E.= $131^\circ 3$. $D_{10^\circ}=2,19$. Liquide incolore, d'odeur agréable, de saveur sucrée. Il se congèle aisément vers 0° en lamelles cristallines, fusibles à 8° . Insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

(1) SABATIER et MAILHE. C. R. **141**, 238 (1905).

III. — BROMURATION DU GAZ DE HOUILLE

Nous avons employé pour la bromuration du gaz de houille, le brôme même comme agent de bromuration, en présence de différents catalyseurs. Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants:

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur, à température ordinaire (20°):

le gaz	avant	après
	la catalyse	
	%	%
CO ²	3.8	3.8
C ⁿ H ²ⁿ	2.4	—
O ²	1.2	1.4
CO	11.0	10.9
H	46.8	45.6
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	20.2	19.6
N ²	14.6	18.7

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de 3 %.

L'oxyde de carbone est bromé de 1 %.

2° En présence de la *ponce simple* comme catalyseur :

le gaz	avant	après la catalyse %			
	la catalyse %	150°	250°	350°	450°
CO ²	3.6	3.9	4.2	4.2	4.4
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	—	—	—	—
O ²	1.0	1.7	2.0	2.2	2.5
CO	12.0	11.9	11.8	11.9	11.9
H ²	49.6	49.2	48.5	48.5	48.2
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ..	16.0	15.6	14.6	13.6	14.0
N ²	15.2	17.7	18.9	19.6	19.0

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de: 3 % à 150°; 9 % à 250°; 15 % à 350°; 13 % à 450°.

L'oxyde de carbone est bromé de: 1 % à 150°; 2 % à 250°; 1 % à 350°; 1 % à 450°.

L'hydrogène est bromé de: 1 % à 150°; 2 % à 250°; 2 % à 350°; 3 % à 450°.

3° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	3.6	3.8	4.1	4.2	4.4
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	—	—	—	—
O ²	1.0	1.2	1.8	2.3	3.1
CO.....	12.0	11.9	11.3	11.3	11.3
H ²	49.6	49.2	48.2	48.2	47.2
C ⁿ H ²ⁿ + ² .	16.0	13.1	12.5	11.2	10.9
N ²	15.2	20.8	22.1	22.8	23.1

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de: 18,5 % à 150°; 22 % à 250°; 30 % à 350°; 32 % à 450°.

L'oxyde de carbone est bromé de: 1 % à 150°; 6 % à 250°; 6 % à 350°; 6 % à 450°.

L'hydrogène est bromé de: 1 % à 150°; 3 % à 250°; 3 % à 350°; 5 % à 450°.

4° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	3.6	4.0	4.4	4.9	5.0
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	—	—	—	—
O ²	1.0	3.0	3.0	3.6	3.9
CO.....	12.0	11.8	11.8	11.7	11.6
H ²	49.6	47.2	47.2	46.5	45.6
C ⁿ H ²ⁿ + ² .	16.0	14.4	14.4	13.5	14.0
N ²	15.2	19.2	19.2	16.8	19.9

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de: 4,5 % à 150°; 11 % à 250°; 16 % à 350°; 13 % à 450°.

L'oxyde de carbone est bromé de: 2 % à 150°; 2 % à 250°; 3 % à 350°; 4 % à 450°.

L'hydrogène est bromé de: 3 % à 150°; 5 % à 250°; 6 % à 350°; 9 % à 450°.

5° En présence de *ponce au CuBr* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	3.6	3.7	4.1	6.0	5.2
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	—	—	—	—
O ²	1.0	1.4	1.9	2.2	3.7
CO.....	12.0	11.8	11.4	11.0	10.8
H ²	49.6	49.2	48.2	47.2	45.6
C ⁿ H ²ⁿ + ²	16.0	14.4	13.5	11.0	12.0
N ²	15.2	19.9	20.9	22.6	22.7

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de: 10 % à 150°; 16 % à 250°; 31,5 % à 350°; 25 % à 450°.

L'oxyde de carbone est bromé de: 2 % à 150°; 5 % à 250°; 9 % à 350°; 10 % à 450°.

L'hydrogène est bromé de: 1 % à 150°; 3 % à 250°; 5 % à 350°; 9 % à 450°.

6° En présence de *ponce au FeBr* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	3.6	3.9	3.9	4.2	5.1
C ⁿ H ²ⁿ	2.6	—	—	—	—
O ²	1.0	1.1	1.8	1.9	3.5
CO.....	12.0	11.8	11.1	10.6	10.6
H ²	49.6	48.2	47.2	45.6	44.7
C ⁿ H ²ⁿ + ²	16.0	13.6	12.8	10.8	11.4
N ²	15.2	21.4	22.8	26.9	24.7

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de: 15 % à 150°; 20 % à 250°; 33 % à 350°; 29 % à 450°.

L'oxyde de carbone est bromé de: 2 % à 150°; 8 % à 250°; 12 % à 350°; 12 % à 450°.

L'hydrogène est bromé de: 3 % à 150°; 5 % à 250°; 9 % à 350°; 10 % à 450°.

En résumé, en nous servant du brôme comme agent de bromuration, et des différents catalyseurs à diverses tem-

pératures, le méthane du gaz de houille est bromé dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuBr ²	ponce Fe ² Br ³
20°	3 %				
150°	3 %	18,5 %	4,5 %	10 %	15 %
250°	9 %	22 %	11 %	16 %	20 %
350°	15 %	30 %	16 %	31,5 %	33 %
450°	13 %	32 %	13 %	25 %	29 %

L'oxyde carbone du gaz de houille est bromé dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuBr ²	ponce Fe ² Br ³
20°	1 %				
150°	1 %	1 %	2 %	2 %	2 %
250°	2 %	6 %	2 %	5 %	8 %
350°	1 %	6 %	3 %	9 %	12 %
450°	1 %	6 %	4 %	10 %	12 %

La ponce au CuBr² et la ponce au Fe²Br³ sont les catalyseurs les plus actifs aussi bien pour la bromuration des hydrocarbures méthaniques que pour la bromuration de l'oxyde de carbone.

Résultats:

Après la bromuration de 200 litres de gaz de houille à une température de 350°, nous avons trouvé 8,2 gr. de bromure de méthylène CH²Br² et des traces de bromoforme CHBr³, provenant de la bromuration du méthane du gaz et 18 gr. de bromure d'éthylène C²H⁴Br² provenant de la bromuration de l'éthylène du gaz.

Nous avons identifié:

Le bromure de méthylène: P.E.=98,5°. D_{10°}=2,50. Chauffé avec de l'oxyde de plomb et de l'eau, il fournit l'aldéhyde formique HCOH.

Le bromoforme: P.E.=152°. D_{14°}=2,775. Il a été facilement identifié par sa solidification à — 9°.

Le bromure d'éthylène: P.E.=131°3. D_{10°}=2,19. Liquide incolore, d'odeur agréable, de saveur sucrée. Il se congèle aisément vers 0°, en lamelles cristallines, fusibles à 8°. Insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

IV. — BROMURATION D'UN GAZ DE PETROLE

Nous avons essayé la bromuration d'un gaz provenant du cracking du pétrole sur du coke léger à une température de 550°. Le gaz recueilli dans un gazomètre était fort riche en hydrocarbures éthyléniques.

Pour l'enlèvement de ces hydrocarbures, nous avons fait passer le gaz de pétrole sur le nickel réduit à une température moyenne de 450°; presque la totalité des hydrocarbures éthyléniques a été transformée en hydrocarbures méthaniques. Le reste des hydrocarbures éthyléniques a été absorbé par du brôme.

Le gaz obtenu ainsi est fort riche en hydrocarbures méthaniques.

1° En présence de *ponce simple* comme catalyseur, à diverses températures, le gaz de pétrole est bromé dans les proportions suivantes:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	2.8	2.6	1.6	0.6
O ²	1.4	1.4	1.4	1.6	1.4
CO.....	1.0	1.0	0.8	0.8	0.6
H ²	3.2	3.0	2.9	2.8	2.5
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ...	65.0	63.1	58.5	55.3	57.2
N ²	25.4	28.7	33.8	37.9	37.7

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de: 3 % à 150°; 10 % à 250°; 15 % à 350°; 12 % à 450°.

2° En présence de *ponce cuivrée* comme catalyseur:

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	1.6	1.2	0.8	0.6
O ²	1.4	1.4	1.4	1.2	1.2
CO.....	1.0	0.8	0.6	0.6	0.5
H ²	3.2	3.1	3.0	2.6	2.4
C ⁿ H ²ⁿ⁺² .	65.0	61.8	57.2	52.0	55.3
N ²	25.4	31.3	36.6	42.8	40.0

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de: 8 % à 150°; 12 % à 250°; 20 % à 350°; 15 % à 450°.

3° En présence de *ponce ferrique* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	2.2	2.8	1.9	1.7
O ²	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CO.....	1.0	0.9	0.8	0.6	0.7
H ²	3.2	2.7	2.5	2.4	2.2
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ...	65.0	61.1	58.5	54.0	57.2
N ²	25.4	31.7	34.0	39.1	36.8

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de: 6 % à 150°; 10 % à 250°; 16 % à 350°; 12 % à 450°.

4° En présence de *ponce au CuBr²* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	3.0	3.0	2.4	0.8
O ²	1.4	1.6	1.4	1.4	1.4
CO.....	1.0	1.0	0.7	0.5	0.5
H ²	3.2	3.0	2.8	2.5	2.0
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ...	65.0	38.5	55.3	42.3	54.6
N ²	25.4	32.9	37.3	50.7	40.7

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de: 10 % à 150°; 15 % à 250°; 35 % à 350°; 16 % à 450°.

5° En présence de *ponce au Fe'Br²* comme catalyseur :

le gaz	avant la cata- lyse %	après la catalyse %			
		150°	250°	350°	450°
CO ²	4.0	2.0	2.2	1.4	0.8
O ²	1.4	1.4	1.4	1.6	1.8
CO.....	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4
H ²	3.2	3.0	2.7	2.6	2.1
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ...	65.0	58.5	54.6	42.3	54.6
N ²	25.4	34.3	38.5	51.6	40.3

Les hydrocarbures méthaniques sont bromés de: 10 % à 150°; 16 % à 250°; 35 % à 350°; 16 % à 450°.

En résumé, en nous servant du brome comme agent de bromuration, et des différents catalyseurs à diverses tem-

pératures, les hydrocarbures méthaniques du gaz de pétrole, sont bromés dans les proportions suivantes:

Temp.	ponce simple	ponce cuivrée	ponce ferrique	ponce CuBr^2	ponce Fe^2Cl^4
150°	3 %	8 %	6 %	10 %	10 %
250°	10 %	12 %	10 %	15 %	16 %
350°	15 %	20 %	16 %	35 %	35 %
450°	12 %	15 %	12 %	16 %	16 %

Nous remarquons que quelque soit le catalyseur employé, la température la plus favorable à la bromuration des hydrocarbures méthaniques est celle de 350°. Au-dessus, les bromures formés se décomposent déjà.

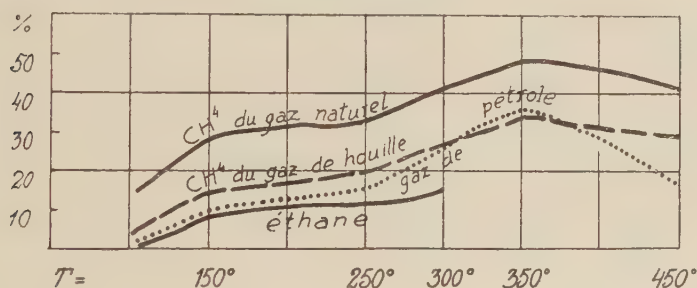


Fig. 12. — Bromuration des hydrocarbures méthaniques des différents gaz, en présence de ponce au Fe^2Br^6 .

La ponce au CuBr^2 et la ponce au Fe^2Br^6 présentent sensiblement la même activité catalytique aux différentes températures.

Les courbes nous montrent que le méthane du gaz naturel est plus facile à le bromurer, à l'encontre de l'éthane.

TROISIEME PARTIE

LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES GAZ RICHES EN HYDROCARBURES METHANIQUES

L'action de la chaleur sur le méthane en l'absence de catalyseurs, étudiée par *Berthelot* (1), puis par des nombreux savants parmi lesquels, en particulier *W. Bone* et *H. Coward* (2), conduit principalement à une dissociation en carbone et hydrogène, la formation de faibles proportions de gaz non saturés et de produits goudronneux ayant toute-fois été observée dans la phase du début de la décomposition. Au cours de ces dernières années, divers procédés ont été brevetés, suivant lesquels la transformation thermique du méthane en hydrocarbures non saturés (pouvant être convertis en produits liquides), serait rendue quantitative.

Mayer et *Altmayer* (3) ont montré que la dissociation du méthane est accélérée par la présence de catalyseurs, tel que le cobalt.

Les expériences dues à *Scheffer*, *Dokkum* et *Al* (4) indiquent que le méthane est en équilibre à 350° avec 13,6 % de H², à 800° avec 93 % de H² et à 1200° avec 99,4 % de H². On verra qu'au-dessus de 1000°-1100°, le méthane est complètement dissocié; il peut donc dans ces conditions constituer une source d'hydrogène, le carbone produit simultanément étant susceptible de présenter une valeur commerciale comme noir de fumée (5).

Ces réactions sont limitées par la possibilité de réactions inverses, correspondant à un état d'équilibre dépendant des conditions expérimentales: vitesse des gaz, températures, pressions, etc.

(1) BERTHELOT, Ann. de chim. et phys. **9**, 445 (1866) ; **16**, 148 (1869).

(2) BONE et COWARD. Chem. Soc. **93**, 1197 (1908).

(3) MAYER et ALTMAYER, Deutsche Chem. Ges. **40**, 2134 (1907).

(4) SCHEFFER, DOKKUM et AL, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **45**, 803 (1926).

(5) PERROTT et THIESSEN. Ind. Eng. Chem. **12**, 324 (1920).

Nous nous sommes proposé d'étudier la décomposition thermique non seulement du méthane, mais aussi des autres gaz que l'on rencontre mélangés dans les gaz riches en hydrocarbures méthaniques.

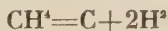
Nous avons étudié la décomposition thermique du *gaz naturel*, du *gaz de houille* et d'un *gaz de pétrole*. Les opérations ont été effectuées en présence des différents catalyseurs mélangés à des matières inertes, pour accroître les surfaces actives des catalyseurs. Nous avons employé à cet effet l'appareil décrit ci-contre (1).

Dans les dernières années, beaucoup de chercheurs ont porté leur attention sur le problème de la conversion du méthane en d'autres hydrocarbures liquides ou solides, capables d'être employés comme carburants (2).

Pendant que nous faisons cette étude, il a paru un travail de *Franz Fischer* (3) sur la décomposition du méthane qui l'ont conduit à ce résultat que, pour 1 m³ de méthane on obtient 63 gr. d'huile légère, 12 gr. de goudron et 41 gr. d'éthylène.

Les résultats des expériences ont confirmé que pour obtenir des carbures élevés par la décomposition thermique du méthane, la durée du chauffage a une importance aussi grande que la température de chauffage.

Si cette durée dépasse 60 secondes, ce temps est généralement suffisant pour dissocier complètement la molécule de méthane, suivant la réaction:



En ce qui concerne la température, *F. Fischer* n'a pas observé en-dessous de 900° et *sans catalyseurs*, aucune décomposition du méthane, même aux faibles vitesses de passage.

(1) Nous avons entouré un tube en porcelaine de 0,80 m. de longueur et de 45 m/m de diamètre intérieur, de 25 m. de fil de nickel-chrome (R.N.C.2. d = 0,8 m/m), et nous l'avons ensuite enveloppé avec de la toile d'amiante et placé dans un grand tube en terre réfractaire, comblant les intervalles avec de la terre à four et du sable (fig. 13).

Les deux bouts du fil ont été reliés à deux bornes.

Pour le réglage de la température, nous avons construit une résistance électrique en fil de nickel-chrome (d = 1,0 m/m.).

La consommation du four est de 1 ampère pour la température de 350°, et de 4 ampères pour la température de 1000°. F.E = 250 V.

(2) Br. Franc. 613.542

Engl. Pat. 255.493.

(3) F. FISCHER. Brenn. Chem. 9, 309 (1928).

Nous avons constaté que la décomposition totale du méthane se produit avant 800° *en présence de ponce nickelée*.

Cette conclusion présente un intérêt au point de vue de la fabrication du charbon divisé et d'hydrogène à partir du gaz naturel, car il y a avantage à produire cette décomposition à température aussi basse que possible, pour diminuer la vitesse de destruction des appareils et obtenir un charbon très divisé.

La méthode du courant continu de gaz a été employé par Mayer et Altmayer. Scheffer, Dokkum et Al (1) ont employé une méthode de circulation.

Nous avons employé la méthode de courant continu; la vitesse du gaz n'a pas dépassé 5 litres à l'heure.

En ce qui concerne *le charbon*, nous avons mis à profit la remarque de Sabatier (2) : il se forme par la décomposition des hydrocarbures, sous l'influence du nickel comme catalyseur.

D'ailleurs ce charbon déposé par la décomposition du méthane s'est montré lui-même suffisamment actif en présence de nickel.

Voici d'après, Scheffer, Dokkum et Al, la décomposition du méthane *calculée* à l'aide de l'équation:

$$\log K_c = \frac{3742}{T} - 2,648$$

à la pression atmosphérique, à différentes températures pour le gaz méthane pur:

Tempér.	H ² %	CH ⁴ %
350°	13,9	86,1
400°	22,8	77,2
450°	34,0	66,0
500°	46,6	53,4
600°	70,1	29,9
700°	85,5	14,5
800°	93,2	6,8
900°	96,6	3,4
1000°	98,2	1,8

On peut faire la comparaison entre les résultats calculés pour un gaz à 100 % de CH⁴, et nos résultats obtenus avec un gaz naturel qui contient 91,7 % méthane.

(1) Rec. trav. chim. Pays-Bas. 45, 803 (1926).

(2) SABATIER. La catalyse en chim. org. (1920).

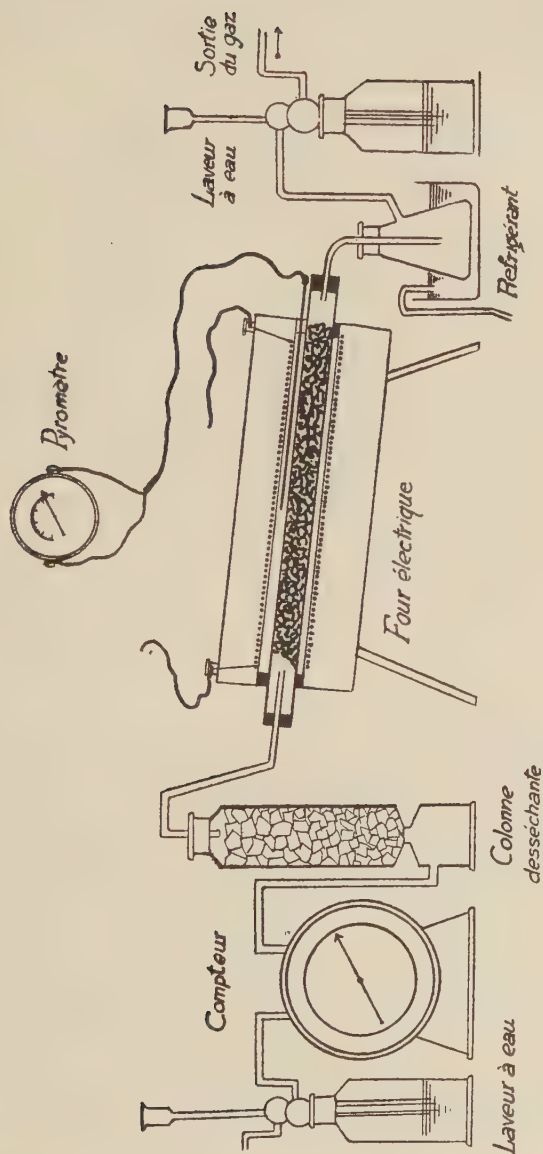


Fig. 13. — Dispositif employé pour la décomposition thermique des gaz riches en hydrocarbures méthaniques

1° DECOMPOSITION THERMIQUE DU GAZ NATUREL

La réaction a été faite en présence de ponce nickelée :

Tempér.	H ² %	CH ⁴ %
350°	2,6	81,2
400°	5,2	65,2
450°	14,0	57,2
500°	25,6	45,8
600°	68,0	15,0
700°	72,5	7,4
800°	75,8	2,2
900°	79,6	0,6
1000°	82,4	—

Bone et Jerdan trouvèrent à 1200°, 1 % méthane environ. *Bone et Coward* à 1030°, 0,7 de méthane. *Pring*, en employant le platine comme catalyseur, trouva à 1200°, 0,5 % de méthane. *Pring et Fairlie* en employant le graphite à 1200°, trouvèrent 0,24 % de méthane; en employant le carbone amorphe, 0,36 % de méthane.

Coward et Wilson trouvèrent à 1100°, 1000° et 850° respectif 0,6 %, 1,1 % et 2,5 de méthane.

Les écarts assez grands entre les valeurs de ces expérimentateurs doivent être attribués à l'emploi de différentes sortes de charbon et au fait que le carbone amorphe se transforme en graphite avec une vitesse sensible à ces températures élevées (1).

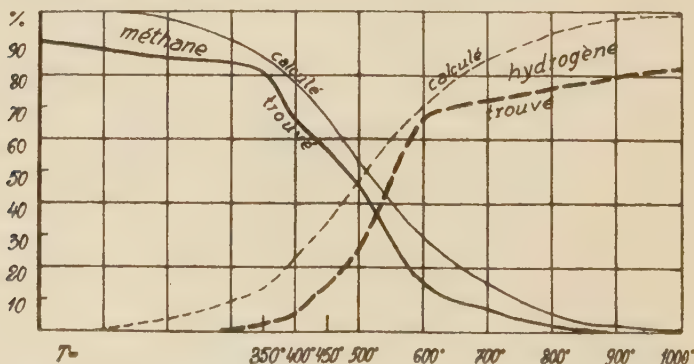


Fig. 14. — Comparaison entre l'équation de Scheffer, Dokkum et Al, pour la décomposition du méthane, et les résultats de nos expériences.

(1) BERTHELOT. *Thermochimie* (1897).

Splinder (2) chauffe le méthane à 900° , puis le gaz est refroidi et passe à la température de 350° sur un catalyseur contenant du chlorure de zinc. Il se produit alors une polymérisation.

2° LA DECOMPOSITION THERMIQUE D'UN GAZ DE PETROLE

Nous avons fait passer du gaz-oil de Roumanie

$$(D^{15^{\circ}} = 0,894),$$

sur du coke léger à une température de 550° environ.

Le gaz mis dans un gazomètre était d'une composition suivante:

CO ²	2,3 %
C ⁿ H ²ⁿ	44,0 %
O ²	2,8 %
CO.....	2,6 %
H ²	10,0 %
C ⁿ H ²ⁿ + ²	30,8 %
N ²	7,5 %

La vitesse de passage du gaz sur le catalyseur a été de 25 litres à l'heure.

Pour constater la formation des hydrocarbures liquides à partir du gaz de pétrole, nous avons fait passer 385,2 litres de gaz de pétrole sur la ponce cuivrée, à une température de 600° :

Le dispositif comporte: un gazomètre, un compteur, un appareil contenant de la chaux vive pour sécher le gaz; un tube de quartz, rempli avec de la ponce cuivrée, mis dans un four électrique, un réfrigérant, un appareil contenant du charbon actif, et enfin un autre compteur de gaz.

Le gaz analysé à la sortie du tube à réactions, avait la composition suivante:

CO ²	2,6 %
C ⁿ H ²ⁿ	34,0 %
O ²	3,8 %
CO.....	2,0 %
H ²	12,0 %
C ⁿ H ²ⁿ + ²	33,0 %
N ²	12,6 %

Il y a eu 385,2 litres de gaz entrés et 363,8 litres de gaz sortis; dans le réfrigérant nous avons trouvé quelques gouttes de gasoil formé par la polymérisation du gaz de pétrole. Le reste de 21,4 litres de gaz a été absorbé par le charbon actif.

Nous avons soumis ce dernier à l'action de la vapeur d'eau, à une température de 250°. Nous avons trouvé ainsi dans le réfrigérant 21 cm³ de produit léger, distillant entre 65° et 95°, d'une densité de 0,795.

Résultat : 21,4 litres de gaz de pétrole, disparus pendant la réaction, ont été transformé en 21 cm³ d'hydrocarbures liquides.

CONCLUSIONS

CHLORURATION DES GAZ RICHES EN HYDROCARBURES METHANQUES

Les observations décrites précédemment sur la chloruration du méthane, montrent que la meilleure température pour cette réaction est de 350° , quel que soit le catalyseur employé.

L'emploi de chlorures de Sb, de Sn et de Ti, pour effectuer la chloruration du méthane, a sur celui du chlore l'avantage de ne pas obliger à mesurer les quantités des produits qui entrent en réaction et d'éviter toute décomposition spontanée.

En effet, si on essaie de chlorer directement le méthane par le chlore, on sait qu'il faut employer des proportions bien déterminées de Cl et CH^4 pour éviter, soit une explosion, soit une décomposition totale de C et H.

I. — CHLORURATION DU GAZ NATUREL

1° Le pentachlorure d'antimoine signalé par la « Holzverkohlungs Industrie », que nous avons essayé sur le gaz méthane naturel de Roumanie, en présence de ponce au Fe^3Cl^6 , à la température de 350° , nous a donné les résultats suivants:

CH^2Cl^3	6,0 gr.	} pour 20 litres CH^4 .
CH^2Cl^2	1,1 gr.	
CHCl^3	0,4 gr.	
CCl^4	rien	

pour une chloruration du gaz à raison de 40 %.

2° Le chlorure titanique se montre un chlorurant inférieur au pentachlorure d'antimoine, mais bien supérieur au chlorure stannique. En présence de ponce au CuCl^2 , à la température de 350° , le méthane du gaz naturel est chloré à raison de 26 %. Les produits formés se répartissent ainsi:

CH^0Cl	3,1 gr.	} pour 20 litres CH^4 .
CHCl^8	0,7 gr.	
CH^2Cl^2	0,5 gr.	
CCl^4	rien	

le même gaz en présence de ponce au Fe^2Cl^6 est chloré de 41,5 %.

3° Le chlorure stannique est un assez faible chlorurant. En présence de la ponce au CuCl^2 , et à la température de 350° , le méthane du gaz naturel est chloré à peine de 9 %. Les produits formés se répartissent ainsi:

CH^0Cl	1,6 gr.	} pour 20 litres CH^4 .
CH^2Cl^2	0,4 gr.	
CH^3Cl	0,2 gr.	
CCl^4	rien	

La non destruction du chlorure de méthyle, est expliquée par l'absence de l'hydrogène dans le gaz naturel.

Tandis qu'avec SbCl^5 on évite à peu près complètement la formation des chlorures supérieurs au méthane, avec le SnCl^4 et TiCl^4 , on obtient toujours une certaine proportion de CHCl^8 et CH^2Cl^2 .

La chloruration du méthane du gaz naturel est inférieure à celle du méthane du gaz de houille, parce que le chlore naissant de la décomposition du phosgène et même le phosgène (formé par la chloruration de l'oxyde de carbone du gaz de houille), agit sur le méthane de ce dernier gaz, en le chlorurant.

Le tableau ci-dessous permet de comparer l'action du chlore sur le méthane, travail effectué avec TiCl^4 et la ponce au Fe^2Cl^6 , en présence de CO et sans CO :

Temp.	Chloruration du CH^4 en présence de CO	Chloruration du CH^4 en absence de CO
	%	%
150°	15,0	16,0
250°	50,0	25,0
350°	57,0	41,5
450°	40,0	33,0

(formation du
phosgène)

II. — CHLORURATION DE L'ETHANE

1° **Le pentachlorure d'antimoine** s'est montré comme le meilleur chlorurant. En présence de ponce au Fe^2Cl^6 , à la température de 300° , l'éthane est chloré à raison de 30 %. Une bonne partie de chlorure d'éthyle formé, s'est décomposé en acide chlorhydrique et éthylène, que nous avons trouvé dans les analyses de gaz.

2° **Le chlorure titanique** en présence de la ponce au Fe^2Cl^6 et à la température de 300° , peut chlorer l'éthane à raison de 30 %, c'est-à-dire que pour la chloruration de l'éthane, il a le même pouvoir chlorurant que le pentachlorure d'antimoine.

3° **Le chlorure stannique** en présence de la ponce au Fe^2Cl^6 , à la température de 300° a chloré l'éthane seulement de 4 % ; il est un chlorurant assez médiocre.

III. — CHLORURATION DU GAZ DE HOUILLE

1° **Le pentachlorure d'antimoine** s'est montré le meilleur agent de chloruration. En présence de ponce au Fe^2Cl^6 et à une température de 350° , le *méthane* du gaz de houille est chloré à raison de 75 %. Les produits formés par la chloruration se répartissent ainsi :

CH^2Cl^2	0,57 gr.	} pour 32 litres CH^4 .
CH^2Cl^3	7,01 gr.	
CHCl^3	5,03 gr.	
CCl^4	2,40 gr.	

L'oxyde de carbone du même gaz est chloré à raison de 18 %.

L'hydrogène du même gaz est chloré à raison de 20 % (à la température de 450°).

2° **Le chlorure titanique** peut être considéré comme un chlorurant un peu inférieur au pentachlorure d'antimoine. En présence de ponce au Fe^2Cl^6 , à la température de 350° , le *méthane* du gaz d'éclairage est chloré à raison de 57 %. Les produits formés se répartissent ainsi :

CH^2Cl^2	0,35 gr.	} pour 32 litres CH^4 .
CH^2Cl^3	4,68 gr.	
CHCl^3	1,82 gr.	
CCl^4	1,03 gr.	

L'oxyde de carbone du même gaz, est chloré à raison de 12 %.

L'hydrogène du même gaz est chloré à raison de 20 % (à la température de 450°).

3° Le chlorure stannique s'est montré comme un assez faible chlorurant. En présence de ponce au Fe^2Cl^6 , à la température de 350° ,

le méthane du gaz de houille est chloré à raison de 49 %
Les produits formés se répartissent ainsi:

CH^3Cl	0,20 gr.	} pour 32 litres CH^4 .
CH^2Cl^2	3,05 gr.	
CH^3Cl	1,00 gr.	
CCl^4	rien	

L'oxyde de carbone du même gaz est chloré à raison de 9 %.

L'hydrogène du même gaz est chloré à raison de 18 % (à la température de 450°).

La formation prédominante du chlorure de méthylène est expliquée par la présence d'hydrogène dans le gaz de houille.

IV. — CHLORURATION D'UN GAZ DE PETROLE

1° Le pentachlorure d'antimoine en présence de ponce au Fe^2Cl^6 à la température de 350° , peut chlorer les hydrocarbures méthaniques d'un gaz de pétrole privé de ses hydrocarbures éthyléniques, à raison de 58 %. En présence des autres catalyseurs, la chloruration se produit à 350° , à raison de:

Catalyseurs :	chloré %
ponce simple.....	44,0
» cuivrée.....	46,0
» ferrique.....	49,5
» au CuCl^2	52,0
» au Fe^2Cl^6	58,0

2° Le chlorure titanique, en présence de ponce au Fe^2Cl^6 , à la température de 350° , peut chlorer les hydrocarbures méthaniques d'un gaz de pétrole, de 51 %.

3° Le chlorure stannique, dans les mêmes conditions, peut chlorer les hydrocarbures méthaniques d'un gaz de pétrole de 38 %.

BROMURATION DES GAZ RICHES EN HYDROCARBURES METHANIQUES

I. — BROMURATION DU GAZ NATUREL

Le méthane du gaz naturel est bromé à raison de 49 % en présence de ponce au Fe^3Br^6 et à une température de 350° . Les produits formés se répartissent ainsi:

CH^0Br	63,8 %
CH^2Br^2	26,0 %
CHBr^4	10,2 %

La bromuration étant faite en absence de l'hydrogène, le bromure de méthyle ne se décompose pas.

II. — BROMURATION DE L'ETHANE

L'éthane, en présence de ponce au Fe^2Br^6 , à une température de 300° , est bromé à raison de 14 %.

Le bromure d'éthyle obtenu est transformé de suite en hydrocarbures éthyléniques, qui sont bromés à leur tour, donnant du bromure d'éthylène. La bromuration sans catalyseur est assez faible.

III. — BROMURATION DU GAZ DE HOUILLE

Le méthane du gaz de houille, en présence de la ponce au Fe^2Br^6 à la température de 350° , est bromé à raison de 33 %.

Les produits formés se répartissent ainsi:

CH^0Br	0 %
CH^2Br^2	32 %
CHBr^4	traces
CBr^4	0 %

L'hydrogène du même gaz est bromé à raison de 12 % (à la température de 450°).

IV. — BROMURATION DU GAZ DE PETROLE

Les résultats se rapprochent de la bromuration du gaz de houille. En présence de ponce au Fe^2Br^6 , à la température de 350° , les hydrocarbures méthaniques sont bromés de 35 %.

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction</i>	9
 <i>Première partie</i>	18
Chloruration du gaz naturel.....	18
Chloruration de l'éthane.....	29
Chloruration du gaz de houille.....	38
Chloruration d'un gaz de pétrole.....	64
 <i>Deuxième partie</i>	74
Bromuration du gaz naturel.....	75
Bromuration de l'éthane.....	78
Bromuration du gaz de houille.....	81
Bromuration d'un gaz de pétrole.....	85
 <i>Troisième partie</i>	88
Décomposition du gaz naturel.....	92
Décomposition d'un gaz de pétrole.....	93
 <i>Conclusions</i>	95

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**EXISTENCE ET PROPRIÉTÉS DES DEUX FORMES
DIFFÉRENTES DE L'HYDROGÈNE MOLÉCULAIRE.
(PARA - ET ORTHO HYDROGÈNE).**

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 février, 1930.

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY.

